

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(*Mention Sciences*)

PAR

M. Alain HOREAU

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences

**1^{re} THÈSE - Étude de quelques dérivés α substitués
de la cyclopentanone et du cyclopentanol**

2^e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 13 Octobre 1933 devant la Commission d'examen

Président. M. TRAVERS.

Examinateurs. { MM. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(*Mention Sciences*)

PAR

M. Alain HOREAU

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE - Étude de quelques dérivés α substitués
de la cyclopentanone et du cyclopentanol

2^e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 13 Octobre 1933 devant la Commission d'examen

Président. M. TRAVERS.

Examineurs. { MM. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉREÉ,
DELATOUR

Professeurs:

MM. CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
VAVON.....	Chimie organique.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie.
LONGCHAMBON.	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE.....	Physique.
MENTRÉ.....	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER.....	Physique.

Maîtres de Conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques appliquées.
POIROT.....	Physique.

Chargé de cours:

MM. LAFFITTE.....	Chimie générale.
DUBREUIL.....	Analyse supérieure.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL.....	Botanique.
-----------------	------------

Secrétaire: M. BERTRAND



A la mémoire de mon cher cousin

Yves HOREAU

A mes Parents

A ma fiancée

A mon Maître,

Monsieur G. VAVON,

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

Étude de quelques dérivés α substitués de la cyclopentanone
et du cyclopentanol

INTRODUCTION

Une série de recherches effectuées au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy, par M. VAVON et ses élèves, portent sur un ensemble d'alcools cycliques cis et trans, préparés le plus souvent à partir des cétones cycliques substituées correspondantes.

Dans une première partie de ce travail, nous nous sommes attachés à l'étude de la préparation des dérivés α substitués de la cyclopentanone par action des halogénures d'alcoyles ou d'aryles sur le dérivé sodé de « l'éther de Dieckmann » ou cyclopentanone α carbonate d'éthyle.

Cette étude nous a permis, en nous plaçant à un point de vue plus général, de classer ces halogénures les uns par rapport aux autres, et de les comparer vis-à-vis de leur action sur ce dérivé sodé particulier.

Mettant à profit nos résultats, nous préparons successivement les α méthyl, éthyl, propyl, butyl, isobutyl et allyl, éther de Dieckmann. Ces préparations font l'objet du deuxième chapitre.

Dans un troisième chapitre nous exposons un certain nombre de méthodes pour préparer l' α éthylcyclopentanone à partir de l' α éthylcyclopentanone α carbonate d'éthyle. Cette cétone est hydrogénée en un couple d'alcools cycliques cis et trans que nous préparons dans le chapitre quatre, et dont nous précisons la constitution par des mesures faites sur les alcools eux-mêmes ou sur leurs phtalates.

Enfin dans un dernier chapitre, nous condensons sur l'éther de Dieckmann sodé, l'ester éthylique d'un acide Butyrique Bromé et la coupure à la soude du produit obtenu nous fournit un triacide symétrique en C¹⁰, méthyloïque 5 heptane dioïque.

Ce travail a été exécuté sous la haute direction de M. le Professeur VAVON qui n'a cessé de nous prodiguer des conseils éclairés et que nous prions de trouver ici l'expression de notre grande et affectueuse reconnaissance.

Nous remplissons aussi un agréable devoir en remerciant M. le Directeur TRAVERS pour l'accueil très aimable qu'il nous a réservé à l'Institut Chimique et la grande liberté de travail que nous y avons trouvée.

CHAPITRE I

OBTENTION DES DÉRIVÉS α SUBSTITUÉS DE LA CYCLOPENTANONE

La cyclopentanone se condense très facilement sur elle-même en milieu alcalin et la préparation de ses dérivés α substitués par la méthode à l'amidure de sodium de M. Haller (1) est rendue, de ce chef, difficile, même quand le radical à fixer est simple. Le produit principal obtenu dans cette réaction est la cyclopentylidène-cyclopentanone. Haller signale cependant qu'il a pu obtenir par ce procédé un peu de méthylcyclopentanone.

Un autre procédé consiste à condenser avec la cyclopentanone et en présence de soude, d'éthylate ou de méthylate de sodium, une aldéhyde ou une cétone ; on obtient un cétol qu'on déshydrate et qu'on hydrogène ; c'est ainsi par exemple que Wallach (2) puis Apchié (3) préparent l' α isopropylcyclopentanone et Grignard et Dubien (4) puis M. Pastureau et M^{me} Zamenhoff (5) et aussi M. Flurer préparent la propylcyclopentanone. Mais on ne peut éviter la condensation sur elle-même de ces cétones ou de ces aldéhydes en milieu alcalin et la méthode nous a paru inapplicable dans le cas de l' α éthylcyclopentanone : l'aldéhyde éthylique se condense en effet trop rapidement sur elle-même. (A fortiori dans le cas de l' α méthyl).

Une autre méthode élégante, pour préparer ces dérivés substitués en α de la cyclopentanone consiste à utiliser, comme ma-

(1) HALLER, Cr. 138, 1139 et Crs suivants.

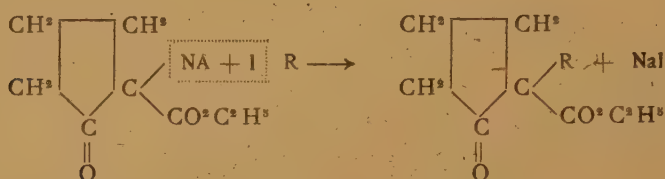
(2) WALLACH, Ann. 394, 368.

(3) APCHIÉ, Thèse Doctorat, Nancy, 1927.

(4) GRIGNARD et DUBIEN, Ann. Ch. 10, 1924, t. 2, p. 288.

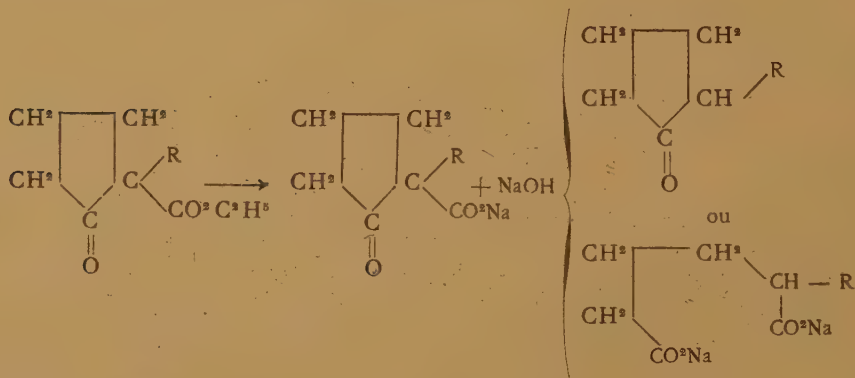
(5) PASTUREAU et Mlle ZAMENHOFF, Bull. Soc., 1926, 39, 1431.

tière première : la cyclopentanone α carbonate d'éthyle ou Ether de Dieckmann. On utilise la grande mobilité de l'atome d'hydrogène rattaché à l'atome de carbone compris entre les deux groupements $=C=O$. Cet hydrogène peut être remplacé très facilement par un atome de sodium. On provoque alors une double décomposition avec un halogénure d'alcoyle suivant le schéma :



Il suffit alors de « décarboxéthyliser » c'est-à-dire de faire sauter le groupement « carbonate d'éthyle » en le remplaçant par un atome d'hydrogène pour obtenir l' α cyclopentanone substituée.

Cette décarboxéthylation peut se faire en milieu acide chlorhydrique plus ou moins dilué, ou en milieu alcalin et alcoolique et dans ce dernier cas, on est conduit à un mélange de la cétone cherchée et d'un acide adipique α substitué correspondant, sous la forme d'un sel dialcalin.



On peut aussi décarboxéthyliser par la baryte alcoolique suivant un schéma identique.

On repasse de cet acide adipique substitué à la cétone par cyclisation à l'anhydrite acétique ou à la baryte. On a, dans ces deux cas, perte de $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ par deux mécanismes différents.

Cette dernière méthode générale à l'éther de Dieckmann a été étudiée par M. CORNUBERT et ses élèves, notamment par notre camarade aîné Christian BORREL. Ces auteurs, dont nous avons consulté les travaux avec beaucoup de fruit on exposé une excellente méthode de la préparation de l'éther de Dieckmann et ont montré d'une manière très nette la nécessité de préparer son dérivé sodé avec une quantité d'éthylate de sodium *limitée*.

Dans ce premier chapitre, en laissant de côté pour l'instant la préparation de l'Ether de Dieckmann, nous étudierons la condensation de son dérivé sodé sur les halogénures organiques ; nous suivrons son évolution en fonction du temps et nous essayerons d'en tirer des règles simples pour la préparation des dérivés α substitués de l'Ether de Dieckmann.

OBTENTION DE CE DÉRIVÉ SODÉ

Les différents auteurs le préparent toujours extemporanément au moment de sa condensation avec l'halogénure et,

1) dans presque tous les cas par l'action d'une solution d'Éthylate de soude dans l'alcool absolu sur l'Ether de Dieckmann en solution dans ce même milieu. Il se fait une double décomposition et le dérivé sodé précipite.

2) dans quelques cas rares, par l'action du sodium métallique sur l'éther de Dieckmann en solution dans un solvant inerte (Toluène ou xylène) (1).

Le premier procédé, de beaucoup le plus général présente l'inconvénient de se faire en présence d'éthylate de soude, qui, s'il est en excès même léger, est désastreux ainsi que l'a montré Christian BORREL. L'éthylate de sodium fixe sur l'Ether de Dieckmann (ou sur son dérivé substitué), une molécule d'alcool d'une manière catalytique pour donner un produit de coupure, l'adi-

(1) DESFONTAINES, *Thèse de Doctorat*, Paris 1904.
STAUDINGER et RUZICKA, *Helv. ch. Acta* (124), t. 7, p. 236.

pate diéthylique (ou son dérivé substitué) . On y remédie en préparant le dérivé sodé à basse température, -15° , et en employant une quantité d'éthylate de sodium inférieure à la quantité théorique.

Mais on ne peut éviter la présence d'un peu de cet éthylate, produit d'une équilibre avec le dérivé sodé de l'éther de Dieckmann, dans l'alcool absolu. Les effets de cette présence se manifestent dans les condensations difficiles.

Le deuxième procédé employé justement à des alcoylations pénibles, comme la Butylation, nous paraît un pis-aller. Il semble, en effet, difficile d'empêcher l'action de l'hydrogène naissant (qui se forme par action du sodium) sur la fonction cétonique de l'éther de Dieckmann.

Peut-on éviter l'emploi de l'alcool absolu et la présence de l'éthylate ? — Pour répondre à cette question il nous a paru intéressant de préparer et d'isoler le dérivé sodé sec et de mesurer grossièrement sa solubilité dans divers solvants.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ SODÉ SEC

Nous l'avons préparé directement par l'action d'une *solution aqueuse* de soude sur l'éther de Dieckmann en solution dans l'alcool ordinaire (la mobilité de l'hydrogène dans cet éther β cétonique est en effet suffisante pour déplacer le sodium de la soude). Il se produit un dégagement de chaleur que l'on absorbe par agitation du ballon dans l'eau glacée pour éviter une élévation de température trop grande. On essore et on lave à l'alcool. On agite le précipité dans l'éther anhydre et on essore de nouveau.

Titration. — On peut titrer facilement ce dérivé sodé en le mettant dans l'eau en présence de bleu de bromophénol et en versant jusqu'à virage une solution aqueuse d'acide sulfurique, l'expérience montre que l'on trouve un poids moléculaire trop grand si on ne sèche pas soigneusement le précipité qui doit retenir de l'alcool et de l'eau. On fait la dessiccation en chauffant au B. M. sous le vide de la trompe à eau pendant une heure en

agitant fréquemment. On termine sous le vide de la trompe à huile. On obtient alors une poudre très légère, nacrée, sternutatoire. On la titre alors :

Pesée: 0 gr. 204	SO^4H^2	$\frac{\text{N}}{10}$	versé 11,5.
Poids moléculaire calculé.....			177,5
Poids moléculaire théorique.....			178

La concordance est donc parfaite.

Remarque. Le virage en présence de phénolphtaléine n'est pas aussi net en raison de l'acidité de l'éther de Dieckmann.

MESURES DE SOLUBILITÉ

On met un excès d'éther de Dieckmann sodé dans le solvant choisi, on agite un temps notable et dans certains cas on chauffe à reflux (dans le cas de l'eau et de l'alcool cette opération serait dangereuse pour la stabilité de l'éther), on refroidit et on filtre. On prélève alors un volume déterminé de la solution limpide et on titre en présence d'eau et en agitant, par l'acide sul-

furique — avec le bleu de Bromophénol comme indicateur.
 $\frac{\text{N}}{10}$

Eau. — On prélève 5 cm³ de la solution saturée à 20°. Ce volume correspond à 19 à 20 cm³ de la solution SO^4H^2 $\frac{\text{N}}{10}$.

Cette solution est donc : $\frac{2\text{ N}}{5}$ solubilité 70 gr. au litre à 20°.

Alcool absolu. — Dans le cas de l'alcool absolu 5 cm³ correspondent à 35 cm³. La solution est $\frac{7\text{ N}}{10}$.

Solubilité 125 gr. au litre.

Acétone. — 5 cm³ de solution saturée à la température ordinaire (15°) correspondent à 22 cm³, la solution est plus que 2 N

5

Solubilité 78 gr. au litre.

<i>Oxyde de Butyle.</i>	} moins de 5 gr. au litre.
<i>Benzène</i>	
<i>Toluène</i>	
<i>Ether de pétrole..</i>	

On voit que l'éther de Dieckmann sodé, très notablement soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, est presque insoluble dans les autres solvants.

Il est nécessaire, pour effectuer ces dernières mesures d'opérer avec un éther très sec et dans des solvants anhydres. On conçoit évidemment qu'une trace d'eau (ou d'alcool) peut augmenter sensiblement la solubilité.

Conclusion. — Pour éviter la présence de l'éthylate de sodium, qui ouvre les molécules cycliques, nous avons pensé à employer l'eau comme solvant, dans la préparation des dérivés α substitués de l'éther de Dieckmann. Le dérivé sodé sera alors préparé par simple action d'une solution aqueuse de soude sur l'éther cétonique en *solution alcoolique*. Le rôle de l'alcool est d'assurer une solubilité suffisante de l'halogénure dans le milieu.

Nous allons examiner si le procédé est viable et suivre l'évolution du phénomène en fonction du temps.

Vitesse de réaction du dérivé sodé de l'éther de Dieckmann sur les halogénures d'aryles et d'alcoyles

Principe de la Méthode. — Nous nous placerons en milieu homogène, hydroalcoolique, dans des conditions de concentration et de température déterminées et nous titrerons, à intervalles variables l'éther de Dieckmann sodé résiduel. Ce dernier étant alcalin à la phtaléine le titrage se fera en présence de cet indicateur et par un acide minéral dilué.

Le titrage en présence de bleu de Bromo phénol, très com-
mode dans l'eau ne l'est pas en solution hydroalcoolique. Le
colorant prend une série de teintes verdâtres où il est difficile
de saisir la neutralité.

Les mesures ont toujours été effectuées dans l'alcool à 75 %
Pour suivre commodément la réaction, nous avons opéré, sui-
vant la rapidité, dans des thermostats à 0°, 25°, 39° et 69°.
Il faut environ deux fois moins de temps pour atteindre un cer-
tain degré d'évolution à la température t qu'à une température
 t' inférieure de 10°. Les vitesses variant dans de très larges pro-
portions avec les divers halogénures, nous avons été amenés à

opérer également à deux concentrations $\frac{N}{10}$ et $\frac{N}{100}$.

MODE OPÉRATOIRE EN SOLUTION $\frac{N}{10}$

Pour éviter une élévation de température, nous mélangeons
à la température convenable, deux solutions alcooliques à 75 %.

A et B. Ces solutions sont $\frac{N}{5}$ et contiennent l'une le dérivé sodé
et l'autre l'halogénure.

Solution B. — $\frac{1}{100}$ de Molécule de l'halogénure est dissous
dans 50 cm³ d'alcool à 75 %.

Solution A. — $\frac{1}{100}$ de Molécule d'éther de Dieckmann est
dissous dans l'alcool, on ajoute 10 cm³ d'une solution normale
de soude aqueuse. On jauge à 50 cm³ avec l'eau et l'alcool né-
cessaire.

Remarque. — Compte tenu de la contraction :

38 cm³ d'alcool à 96 % et 12 cm³ d'eau donnent une solu-
tion hydroalcoolique à 75 %.

Après mélange, on note le temps zéro en prélevant 10 cm³
 $\frac{N}{10}$
 qu'on titre par une solution SO⁴ H² —. Cette première lecture, puisque le système n'a pas évolué, est voisine de 10 cm³. On fait de nouveaux prélèvements et de nouveaux titrages à des temps convenablement espacés.

Exemple d'une mesure

$\frac{N}{10}$
Iodure d'Ethyle. — 25°. Alcool à 75 %.

On mélange les solutions A et B.

a) 1 gr. 6 d'IC ³ H ⁵ + alcool + 16 cm ³ eau.....	50 cm ³
b) 1 gr. 7 d'éther de D + alcool + 10 cm ³ NaOH — 2 cm ³ eau.	50 cm ³
	$\frac{N}{1}$
	100 cm ³

On prélève 10 cm³ après le mélange.

Remarque. — La molécule d'éther de Dieckmann est de 156. On voit que l'on met un léger excès (1,7). Ce léger excès ne gêne en rien et a pour but de détruire la soude libre qui pourrait être en excès.

TEMPS	SO ⁴ H ² $\frac{N}{10}$	%
0 h.	9.45	0
1/2 h.	8.85	6.3
1 h.	8,3	12.1
2 h.	7.35	22.2
4 h.	5.9	37.5
8 h.	4.05	57.2
24 h.	1.35	85.4

Les réserves sur le principe de la méthode

Le principe de la méthode consiste à mesurer la soude disparue (et par conséquent la quantité de dérivé sodé) et à en

Mais nous allons montrer :

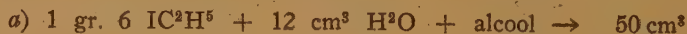
1) *que la saponification d'un dérivé halogéné primaire est un phénomène moins rapide que sa condensation avec l'éther de Dieckmann sodé quand les concentrations sont égales, pour la soude et le dérivé halogéné ;*

2) *que de plus la concentration de la soude est en présence d'éther de Dieckmann (en léger excès) divisé par un gros coefficient, environ 50 à 100 ; et que ce phénomène devient alors négligeable ;*

3) nous montrerons que le dérivé sodé de l'éther de Dieckmann évolue d'une manière sensible en milieu hydroalcoolique par autosaponification et nous diviserons les dérivés halogénés en deux groupes. Le premier groupe comprenant ceux dont la vitesse de condensation avec l'éther de Dieckmann sodé est d'un ordre de grandeur approché de la vitesse d'autosaponification de cet éther. (Cette vitesse est en effet constante à une température et une concentration données) et nous en tiendrons compte dans l'interprétation des quelques mesures que nous effectuerons dans ces conditions. Le deuxième groupe, le plus important, comprendra au contraire des dérivés halogénés réagissant suffisamment vite sur l'éther sodé et nos mesures auront alors un sens précis. Elles permettront un classement de ces halogénures.

I. — La saponification du dérivé halogéné est un phénomène moins rapide que sa condensation avec l'éther de Dieckmann sodé.

Mesurons la vitesse de saponification de l'iodure d'éthyle dans les conditions où nous nous sommes placés pour mesurer sa vitesse de condensation avec l'éther de Dieckmann. Pour cela nous mélangerons encore à 25° deux solutions A et B.



100 cm³

On prélève 10 cm³ et on titre à la phtaléine avec SO⁴ H⁺

N

SAPONIFICATION DE $\text{IC}^3 \text{H}^5$

N	25°	Alcool à 75 %
10		
TEMPS	SO ⁴ H ³	N
		10
		%
0 h.	9.8	0
1 h.	9.5	3
5 h.	8.45	13.7
24 h.	5.8	40.8

On voit donc qu'il faut 6 fois plus de temps pour atteindre 40,8 % qu'il n'en fallait en présence d'Ether de Dieckmann pour atteindre 37,5 % (24 H. au lieu de 4 H.). (Voir page 8).

II. — La quantité de soude libre, capable de saponifier est très petite dans l'hydrolyse de l'éther de Dieckmann sodé.

Nous avons déjà signalé que l'éther de Dieckmann sodé, sel d'acide faible et de base forte est scindé en solution aqueuse en Ether simple et soude libre. Un moyen commode d'avoir une idée de la valeur de cette hydrolyse est le suivant : On mesurera, dans certaines conditions, la vitesse de saponification d'un éthersel et on recommencera, dans les mêmes conditions de concentration, cette mesure en présence d'une quantité au moins équimoléculaire d'Ether de Dieckmann. On aura alors formation d'Ether de Dieckmann sodé dont la portion hydrolysée sera seule capable de saponifier. On comparera les deux vitesses.

Nous avons choisi l'acétate d'Ethyle guidés seulement par la valeur de sa vitesse de saponification.

a) Saponification de l'acétate d'Ethyle

0°	N	Alcool à 75 %
	10	
Toujours même mode opératoire		
Solutions		
A)	50 cm ³ → 0,9 acétate + alcool + 12 cm ³ eau.	
B)	50 cm ³ → 10 NaOH	$\frac{\text{N}}{1}$ aq.
	2 cm ³ eau + alcool	

TEMPS	SO ⁴ H ²	$\frac{N}{10}$	%	K
—	—	—	—	—
0'	9,4		0	
5'	8,75		7	
15'	8,05		14,3	7,1
30'	7		25,5	7,3
1 h.	5,6		40,5	7,2

b) Saponification de l'acétate d'Ethyle en présence
d'Ether de Dieckmann

à 25°	$\frac{N}{10}$	alcool à 75 %
—	—	—

A) 50 cm³ → 1 gr. 7 Ether de D + 10 cm³ NaOH $\frac{N}{1}$ + 2 cm³
eau + alcool ;

B) 50 cm³ → 0 gr. 9 acétate + 12 cm³ eau + alcool d'éthyle.

100 cm³

TEMPS	SO ⁴ H ²	$\frac{N}{10}$	%	
—	—	—	—	—
0	9,2		0	Environ 11 heures
1/4 h.	9		2,1	pour avoir 40,5 %
1	8,45		8,1	
2	8		13,1	
4	7,1		23	
8	6,1		34,5	
24	3,1		66,3	

On voit qu'en présence d'Ether de Dieckmann la réaction est si lente qu'on doit opérer à 25°. (D'ailleurs l'éther de Dieckmann sodé, dont la solubilité est très sensible à la température,

$\frac{N}{5}$
précipite en solution —).

Comparer ces deux tableaux est chose imprécise puisque l'ordre de la réaction n'est pas le même dans les deux cas. La pre-

mière est bimoléculaire et dans l'autre la concentration de la soude est une constante. Mais il nous suffit d'une idée grossière. Si on admet qu'il faut environ six fois plus de temps pour arriver à un certain degré d'évolution à 0° qu'à 25° , on voit que dans un cas pour atteindre 40,5 % il faut une heure et, dans l'autre, en présence d'Ether de Dieckmann, il faut $11 \times 6 = 66$ heures environ, soit 66 fois plus de temps.

Remarque. — Le calcul précédent de la valeur de l'hydrolyse est approché. On a une idée maxima de la concentration en soude ; (d'ailleurs seul ce maxima nous intéresse). On mesure en effet en même temps une autre saponification, qui est comme nous le verrons, celle de l'Ether de Dieckmann lui-même.

Mesure précise du Degré d'hydrolyse en solution aqueuse. — On peut calculer, d'une manière plus précise le degré d'hydrolyse de l'éther de Dieckmann sodé par une mesure de Ph faite sur sa solution aqueuse à une concentration déterminée.

N

Nous avons mesuré le Ph du dérivé sodé en solution — par
10

la méthode colorimétrique dite « Méthode Lamotte » et trouvé une valeur comprise en 11,4 et 11,6. En prenant comme valeur 11,5 on obtient par un calcul simple une valeur de l'hydrolyse égale à 3,2 %.

En solution alcoolique à 75 %, milieu dont nous nous servons pour ces mesures, on conçoit que le degré d'hydrolyse est encore plus faible puisqu'il y a moins d'eau.

La quantité de soude libre est donc très faible dans ce milieu.

En conclusion, on voit que la saponification du dérivé halogéné, dans la condensation avec l'éther de Dieckmann sodé, réduite dans d'aussi fortes proportions est négligeable. (Il n'en est peut être pas de même avec les halogénures secondaires ou tertiaires).

III. — En solution aqueuse ou hydroalcoolique, le dérivé sodé évolue en fonction du temps.

Les produits de l'hydrolyse de l'éther sodé, éther de Dieckmann et soude réagissent l'un sur l'autre et l'on constate que le titre à la phtaléine diminue.

Ce phénomène aberrant dans les mesures que nous nous proposons de faire sera mesuré dans les conditions expérimentales

N
habituellen en solution —.
10

On mélange deux solutions A et B.

A) $50 \text{ cm}^3 \rightarrow 1,7 \text{ E de D} + \text{alcool} + 12 \text{ cm}^3 \text{ eau}$

B) $50 \text{ cm}^3 \rightarrow 10 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} \frac{\text{N}}{1} + 2 \text{ cm}^3 \text{ eau} + \text{alcool}$
100 cm³

On prélève 10 cm^3 et on titre à $\text{SO}^4 \text{ H}^2 \frac{\text{N}}{10}$.

I)

à 69° $\frac{\text{N}}{10}$ alcool à 75 %

TEMPS	$\text{SO}^4 \text{ H}^2 \frac{\text{N}}{10}$	%
0	8,85	0
1/4 h.	6,4	27,7
1/2 h.	4,8	45,8
1	2,75	69
2	1	88,0

II)

à 39°		N	alcool à 75 %	
		10		
TEMPS	SO ⁴ H ³	N	%	K
—	—	10	—	—
0	9,2		0	1,3
1	8,2		10,8	1,3
2	7,4		19,5	1,3
4	6,15		33,2	1,7
	4		56,5	
24	0,7		92,4	

Une solution aqueuse ou hydroalcoolique d'éther de Dieckmann sodé évolue donc rapidement en fonction du temps.

Malgré leur grande dilution respective, les produits de l'hydrolyse : soude et éther de Dieckmann réagissent l'un sur l'autre et c'est ce phénomène que nous suivons en solution —

N

10

En conclusion. — Dans les mesures que nous allons effectuer, nous suivrons deux phénomènes :

- 1) l'autosaponification de l'éther de Dieckmann ;
- 2) la condensation du dérivé halogéné sur le dérivé sodé de l'éther de Dieckmann, condensation qui se traduit aussi par une disparition de soude.

Mais la vitesse globale que nous mesurons est souvent d'un ordre de grandeur très supérieur à celle de l'autosaponification de l'éther de Dieckmann dont l'importance devient négligeable.

MESURES DES VITESSES

DE CONDENSATION DE QUELQUES HALOGENURES

Ces mesures ont été effectuées sur un certain nombre de chlorures, bromures et iodures dont la liste suit :

IODURES	BROMURES	CHLORURES
I. Méthyle.		
I. Ethyle.	Br. Ethyle.	
	Br. Propyle.	
	Br. Butyle.	
	Br. Isobutyle.	
I. Allyle.	Br. Allyle.	Cl. Allyle.
I. Benzyle.	Br. Benzyle.	Cl. Benzyle.
	Bromure du Mésitylcarbinol	

Dérivés halogénés. — Ces dérivés halogénés ont été soigneusement purifiés et nous en avons vérifié les constantes physiques. Nous n'insisterons pas sur leur obtention.

Ordre suivi dans la présentation de nos mesures. — Pour la clarté, nous présentons nos mesures dans un ordre de vitesse croissante au point de vue de la condensation des halogénures sur l'éther de Dieckmann sodé.

BROMURE D'ISOBUTYLE

à 39°	$\frac{N}{10}$	alcool à 75 %
TEMPS en heures	$SO^4H^2 \frac{N}{10}$	%
0	8,7	0
1	7,6	12,6
2	6,8	21,8
4	5,4	37,9
8	3,3	62,1
25	0,4	94

BROMURE DE BUTYLE

à 39°	$\frac{N}{10}$	alcool à 75
TEMPS en heures	$SO^4H^3 \frac{N}{10}$	%
—	—	—
0	8,9	0
1/2	8,1	8,9
1	7,35	17,4
2	6,45	27,5
4	4,85	45,5
8	2,9	67,4

BROMURE DE PROPYLE

à 39°	$\frac{N}{10}$	alcool à 75
TEMPS en heures	$SO^4H^3 \frac{N}{10}$	%
—	—	—
0	8,7	0
1/2	7,85	9,75
1	7,05	18,9
2	6	31
4	4,4	49,5
8	2,55	70,7

BROMURE D'ETHYLE

à 39°	$\frac{N}{10}$	alcool à 75
TEMPS en heures	$SO^4H^2 \frac{N}{10}$	%
—	—	—
0	8,75	0
1/4	8,1	7,4
1/2	7,75	11,5
1	6,8	22,3
2	5,4	38,3
4	3,6	58,8
8	1,8	79,5

CHLORURE D'ALLYLE

à 39°	$\frac{N}{10}$	alcool à 75
TEMPS en heures	$SO^4H^2 \frac{N}{10}$	%
—	—	—
0	9,3	0
1/4	8,05	13,4
1/2	6,95	25,2
1	5,5	40,8
2	3,65	60,7
5	1,35	85,5

Les réactions devenant plus rapides, passons maintenant à une température plus basse: 25°.

IODURE D'ETHYLE

à 25°	N — 10	alcool à 75
-------	--------------	-------------

TEMPS en heures —	SO ⁴ H ²	N — 10	% —	K —
0	9,45		0	
1/2	8,85		6,3	1,4
1	8,3		12,1	1,4
2	7,35		22,1	1,5
4	5,9		37,5	1,6
8	4,05		57,2	1,7
24	1,35		85, 4	

CHLORURE DE BENZYLE

à 25°	SO ⁴ H ²	N — 10	alcool à 75
-------	--------------------------------	--------------	-------------

TEMPS en heures —	SO ⁴ H ²	N — 10	% —	K —
0	8,95		0	
1/4	7,8		12,8	6,6
1/2	6,9		23	6,6
1	5,4		39,7	7,3
2	3,75		58,1	7,7
4	2,15		76	

IODURE DE METHYLE

à 25°	SO ⁴ H ² $\frac{N}{10}$	alcool à 75	
TEMPS en heures	SO ⁴ H ² $\frac{N}{10}$	%	K
0	8,75	0	
1/4	6,3	28	18
1/4	4,9	44	18
1	3,15	64	20
2	1,6	81,7	25
4	0,75	91,4	

Pour les autres dérivés halogénés que nous allons examiner, la vitesse de réaction est si grande que nous sommes obligés non seulement d'opérer à 0°, mais aussi de nous mettre en solution

N
100

MODE OPÉRATOIRE EN SOLUTION $\frac{N}{100}$

Ce mode opératoire est le même : On mélange deux solutions N
— dans l'alcool à 75 %, la solution A contient l'halogénure et 50

la solution B l'éther de Dieckmann sodé. On porte à 0° et quand l'équilibre de température est atteint, on mélange les solutions.

Le volume total de la solution est de 500 cm³, on prélève N
50 cm³ et on titre avec de l'acide sulfurique —.
20

BROMURE D'ALLYLE

à 0°	$\frac{N}{100}$	alcool à 75
------	-----------------	-------------

TEMPS en heures	$SO^4H^2 \frac{N}{20}$	%	K
0	8,8	0	
1/4	8,6	2 %	10
1	8,1	8	10
2	7,4	16	10
4	6,2	29,5	12
8	4,65	47,2	12

BROMURE DE BENZYLE

à 0°	$\frac{N}{100}$	alcool à 75
------	-----------------	-------------

TEMPS en heures	$SO^4H^2 \frac{N}{20}$	%	K
0	8,85	0	
1/4	8,25	6,7	33
1/2	7,65	13,5	35
1	6,75	23,7	35
2 H.	5,6	36,7	33
4 H.	4,25	52	31

IODURE D'ALLYLE

à 0°	$\frac{N}{100}$	alcool à 75
------	-----------------	-------------

TEMPS en heures	$\frac{SO^4H^2}{20}$	%	K
0	9	0	
1/4	8,25	8,3	40
1/2	7,5	16,6	44
1	6,6	26,7	40
2	5,2	42,2	40
4	3,6	60	41
8	2,4	73,3	38

IODURE DE BENZYLE

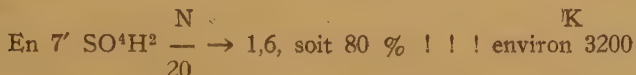
à 0°	$\frac{N}{100}$	alcool à 75
------	-----------------	-------------

TEMPS	$\frac{SO^4H^2}{20}$	%	K
0	8,5	0	
10' ou $\frac{1}{6}$	7,1	16,5	140
20' ou $\frac{1}{3}$	6	29,4	140
40' ou $\frac{2}{3}$	4,7	44,7	140
60' 1	3,8	55,3	140
2	2,25	73,5	160
3	1	88,2	

BROMURE DU MÉSITYLCARBINOL

à 0°	$\frac{N}{100}$	alcool à 75
------	-----------------	-------------

La réaction est tellement rapide qu'on ne peut pas la suivre.



plusieurs essais nous ont donné des résultats identiques.

CONCLUSIONS. — On voit que, au point de vue des vitesses de condensation les halogénures se classent dans l'ordre suivant: Bromure d'isobutyle, bromure de butyle, bromure de propyle, bromure d'éthyle, chlorure d'allyle, iodure d'éthyle, chlorure de benzyle, iodure de méthyle, bromure d'allyle, bromure de benzyle, iodure d'allyle, iodure de benzyle, bromure du mésitylcarbinol.

Dans cette liste, on voit, en se rapportant au tableau donnant la vitesse d'autosaponification de l'éther de Dieckmann, que ce phénomène joue d'une manière importante jusqu'à l'iodure d'éthyle. Au delà son importance devient négligeable. Nous avons calculé pour ces dernières réactions, plus rapides, les constantes de vitesse et vérifié que la réaction est bimoléculaire.

I. — AU POINT DE VUE DE LA PRÉPARATION DES
DERIVES α SUBSTITUES DE L'ETHER DE DIECKMANN

Le rendement sera d'autant meilleur que la réaction sera plus rapide. On aura toujours intérêt à prendre des iodures, ou des bromures plutôt que des chlorures. Cette précaution n'est superflue que si la réaction est très rapide dans le cas du chlorure (cas du benzyle).

On peut prévoir que les rendements en éther de Dieckmann α alcoylés seront médiocres dans le cas des bromures d'éthyle, propyle, butyle et isobutyle. On aura alors intérêt à employer un excès de dérivé halogéné.

II. — CLASSEMENT DES DERIVES HALOGENES

Si nous comparons ces dérivés halogénés les uns par rapport aux autres, vis-à-vis de leur action sur le dérivé sodé de l'éther de Dieckmann, nous vérifions les faits suivants :

A) Nature de l'halogène

a) L'iode est plus mobile que le brome et beaucoup plus que le chloré.

Exemple : Iodure d'allyle $K = 40$; Bromure d'allyle $K = 10$.

Rapport des vitesses : 4

Ou encore : Iodure de benzyle $K = 140$;
Bromure de benzyle $K = 33$.

Rapport des vitesses : 4

Pour le rapport brome sur chlore, on voit que : bromure de benzyle $K = 33$ à 0° , soit $K' = 220$ à 25° . (En admettant que le coefficient de température est de 2).

Chlorure de benzyle $K = 7$ à 25° . Rapport des vitesses = 30.

Donc les vitesses des chlorures, bromures, iodures, sont respectivement dans le rapport : 1, 30, 120.

Ceci est conforme aux résultats déjà connus (1).

B) Effet du radical

Si on considère la mobilité d'une même halogène rattaché à des radicaux différents, on constate :

1° que cette mobilité diminue quand le poids moléculaire augmente (en série grasse, le radical restant linéaire) (2).

(1) SLATOR Ch. Soc. 85. 1904 p. 126.

(2) BURKE et DONNAN Ch. Soc. 85. 1904 p. 555.

Exemple : Iodure de méthyle $K = 20$	$\frac{K}{K'} = 13.$
Iodure d'éthyle $K' = 1,5$	

2° Une double liaison en α donne une grande mobilité à l'halogène.

Exemple : Le bromure d'allyle et le bromure de benzyle.

3° On peut s'étonner de constater que la mobilité du brome dans le bromure du mésitylcarbinol est extrêmement grande par rapport à celle du brome dans le bromure de benzyle. Mais ceci est conforme aux résultats d'Olivier (1) qui a étudié la saponification du chlorure de benzyle et constaté que sa vitesse est augmentée par l'introduction en ortho d'un radical méthyle.

Pour lui l'introduction en ortho d'un radical quelconque a la même influence sur la mobilité de l'halogène du groupement CH_2X que sur celle de l'atome d'hydrogène qui remplacerait ce groupement.

(1) OLIVIER, Travaux Chimiques des Pays-Bas. T. 41 1922 p. 302.

CHAPITRE II

PREPARATION DE QUELQUES DERIVES α SUBSTITUES PRIMAIRES DE L'ETHER DE DIECKMANN

Nous avons utilisé les mesures effectuées dans le chapitre précédent et vérifié nos conclusions en préparant successivement les méthyl, éthyl, propyl, allyl, butyl et isobutyl éther de Dieckmann.

Il nous a été nécessaire d'employer une très grande quantité de cet éther β cétonique qui est notre matière première dans tout ce travail. Aussi, bien que sa préparation soit déjà mise au point, nous exposerons son obtention avec les modifications de simple détail que nous y avons apportées.

La suite des réactions qui nous y conduit est la suivante : cyclohexanol, acide adipique, adipate diéthylique et cyclopentanone α carbonate d'Éthyle.

ACIDE ADIPIQUE

Nous l'avons obtenu suivant le procédé de Bouveault et Locquin (1) par oxydation du cyclohexanol par l'acide nitrique commercial.

Mode opératoire. — Avec quelques précautions on peut opérer sur de très grosses quantités ce qui représente une notable économie de temps.

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN, *B. Soc. Ch.* (3), p. 439, 1908.

On laisse tomber goutte à goutte 600 grammes de cyclohexanol dans 3 kgs 300 d'acide nitrique. Nous avons utilisé un ballon de 6 litres dans lequel viennent plonger :

1) Un tube en verre mince dont le diamètre est moitié de celui du col du ballon, un courant d'eau circule dans ce tube réfrigérant beaucoup moins fragile qu'une colonne vigreux.

2) La queue d'une ampoule à Brôme contenant le cyclohexanol ; cette queue, d'un diamètre suffisant, n'est pas effilée, afin de ne pas constituer un réservoir de cyclohexanol. (On peut alors arrêter net le débit, si la réaction ne se fait pas d'une manière satisfaisante).

3) Un tube large en relation avec une trompe à eau. On doit interposer entre la trompe et le tube un laveur à eau plongeant dans la glace et dont le rôle est simplement de condenser l'acide adipique entraîné et qui obstrue la trompe, cet acide est en quantité très faible, (quelques grammes pour toute une opération).

On commence par chauffer l'acide nitrique à l'ébullition et on laisse alors tomber le cyclohexanol goutte à goutte en s'assurant que chacune réagit ; La réaction est violente et le dégagement de vapeurs nitreuses important. (Ce dégagement produit des variations brusques de pression capables de faire sauter un réfrigérant ascendant où les pertes de charge sont notables. C'est ce qui nous en a fait abandonner l'emploi). Les vapeurs nitreuses sont aspirées à la trompe.

La chaleur de réaction étant presque suffisante pour maintenir l'ébullition, on laisse seulement une petite flamme sous le ballon, pour ne pas distiller l'acide nitrique dans la trompe.

On augmente la cadence peu à peu et, au bout d'un quart d'heure, on peut se placer au rythme de 1 à 2 gouttes par seconde (maximum). On arrive alors à terminer l'opération en 4 heures.

On laisse refroidir et, détail qui a son importance, quand la cristallisation de l'acide adipique commence à se faire, on refroidit le ballon sous un courant d'eau froide ; on obtient alors l'acide en cristaux très fins qui retiennent moins d'eaux mères nitriques —. On essore, malaxe dans une capsule les cristaux avec $1/2$ à $2/3$ de son poids d'eau et on essore une se-

conde fois. Après séchage sous vide, on obtient alors pour 600 gr. de cyclohexanol un poids variant entre 450 et 500 gr. d'acide adipique pur.

Rendement environ 50 %.

ADIPATE DIETHYLIQUE

(Van-Rysselberghe B. Soc. Belg. 35 p. 310 1926).

On éthérifie l'acide adipique par l'alcool éthylique en présence d'une quantité importante d'acide sulfurique.

Mode opératoire. — On chauffe à reflux pendant 5 heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant 250 gr. d'acide adipique dissous dans son poids d'alcool ordinaire, et 600 gr. de benzène additionné de 100 gr. d'acide sulfurique. Après refroidissement on décante la couche alcoolique qui est la couche *inférieure* et on lave la solution benzénique, deux fois avec une solution à dix cent de carbonate de soude. On chasse le benzène et distille sous vide.

E = 127°/9 mm.

Poids 270 gr.

Rendement 80 %.

CYCLOPENTANONE α CARBONATE D'ETHYLE

OU ETHER DE DIECKMANN

(Voir Thèse Ch. Borrel, Université de Nancy, 1929)

Dans un ballon de deux litres, muni, en guise de réfrigérant d'un simple tube de gros diamètre, en verre mince, et long de 1 mètres, on chauffe à une forte ébullition 400 cm³ de Toluène anhydre avec 28 gr. de sodium. Quand le sodium est fondu complètement, on agite très vigoureusement le ballon jusqu'à ce que la température du Toluène soit devenue inférieure à la température de fusion du sodium (97°) de manière à le diviser en grains très fins, comme des têtes d'épingle. On laisse alors refroidir et on ajoute 200 gr. d'adipate diéthylique qui se dissolvent. On chauffe alors (dehors) le ballon muni de son pseudo-

réfrigérant avec une flamme nue. Vers 80° le sodium monte à la surface du liquide et forme une nappe. Tout à coup le toluène entre en ébullition violente et on peut alors arrêter le chauffage. L'ébullition, entretenue par la chaleur de réaction, se poursuit pendant une dizaine de minutes, le liquide s'épaissit brusquement et se prend en masse compacte qui continue à bouillonner. On laisse alors le ballon refroidir. Un chauffage au bain d'huile employé par les divers auteurs et prolongé parfois pendant plusieurs heures n'a pas d'influence sensible sur les rendements.

On reprend à froid la masse par de l'acide chlorhydrique à 10 %, avant la reprise et pour éviter les incendies, on la recouvre avec 200 cm³ de Toluène et on fait passer un courant d'Azote. Ce courant chasse l'air du ballon et évite la production d'une explosion possible, avec l'hydrogène dégagé, en présence de petits morceaux de sodium en ignition.

Détail important. — La masse qui est très lente à se dissoudre, se délitte et disparaît rapidement si on agite le ballon muni d'un petit tube sur la machine à secouer. On a alors deux couches nettes ; on décante le Toluène, extrait de nouveau les eaux chlorhydriques avec un peu de Toluène qu'on joint au précédent. On lave la solution toluénique avec une solution à 10 % de carbonate de soude qui se décante, colorée en marron, alors que la couche supérieure s'est éclaircie.

On chasse le Toluène sous pression réduite et on distille le produit :

E = 102 à 103/8 à 9

E = 111 à 113/15 à 16

Poids 115 à 120 gr.

Rendement 15 à 80 %.

(Le produit est recueilli sur 5° et redistillé).

(On a, en effet, des queues assez abondantes d'adipate diéthylique).

Cet adipate diéthylique correspond à une partie qui n'est pas entrée en réaction. On peut donner également à sa présence une autre explication : l'éthylate de soude fourni dans la réaction, par suite de l'élimination d'alcool dans la fermeture du cycle, est susceptible de couper l'éther de Dieckmann, et très rapi-

dement à ces hautes températures en régénérant l'adipate diéthylique. On peut donc concevoir un équilibre imposant un maximum au rendement.

TITRAGE CETONIQUE DE L'ETHER DE DIECKMANN

Principe du titrage. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine, neutre au bleu de bromophénol, réagit rapidement sur la fonction cétone de l'éther de Dieckmann, cette réaction met en liberté de l'acide chlorhydrique acide à ce même indicateur. On titre alors simplement par la soude.

Mode opératoire. — On pèse 1 gr. 7 d'Ether de Dieckmann qu'on dissous dans un peu d'alcool; on ajoute un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine soit 20 cm³ d'une solution aqueuse normale, neutralisée par quelques gouttes de soude, en présence de bleu de Bromophénol (car il y a toujours un peu d'Hydroxylamine et d'acide chlorhydrique libre en équilibre avec le chlorhydrate), après mélange le colorant vire au jaune et on peut

N

titrer avec une solution de soude —.

1

La réaction n'est pas instantanée et l'acide chlorhydrique n'est pas libéré aussitôt après le mélange. On verse donc la solution sodique centimètres cubes par centimètres cubes jusqu'à couleur invariable du colorant. La réaction est terminée.

N

On a versé 10 cm³ de soude —

1

Poids moléculaire théorique : 156

170

Poids moléculaire trouvé : $\frac{170}{10,6} = 160$.

10,6

α METHYLCYCLOPENTANONE α CARBONATE D'ETHYLE (1)

Pour préparer ce dérivé, et ses homologues, nous avons suivi le même principe que celui de nos mesures (Chap. I). *On pré-*

(1) BOUVEAULT, *B. Soc. Ch.*, 1899; 21, 1021.

cipite, en milieu hydroalcoolique, de l'éther de Dieckmann sodé, par simple action d'une solution aqueuse de soude sur l'éther de Dieckmann en solution alcoolique. On ajoute ensuite le dérivé halogéné.

Mode opératoire. — On dissout 50 gr. d'Ether de Dieckmann dans 50 cm³ d'alcool, on ajoute en agitant et refroidissant, 12 gr. de soude dissous dans 50 gr. d'eau, (soit un léger défaut). Un précipité abondant se forme aussitôt. On ajoute alors 50 gr. d'Iodure Méthyle (soit un excès de 10 %). On abandonne à la température ordinaire et au bout de quelques heures tout est dissous; on chasse l'alcool, on jette dans l'eau, extrait à l'éther (ou benzène). On lave cet éther avec de la soude pour

extraire l'excès d'éther de Dieckmann, puis à $\text{SO}^4 \text{H}^2$ — et
 $\text{CO}^3 \text{Na}^3$ —.

On sèche l'éther et on fractionne :

Il passe 40 gr. de produit E = 100-101/9 mm.

Rendement = 85 %.

Ce corps est déjà décrit dans la littérature chimique (1) (2).

α ETHYLCYCLOPENTANONE α CARBONATE D'ETHYLE

Ce corps étant notre matière première dans la préparation de l' α éthylcyclopentanone, sera étudié dans un chapitre spécial. (Voir chapitre III).

PROPYL ETHER DE DIECKMANN

Se fait dans les mêmes conditions que le dérivé méthylé, en employant cette fois le Bromure, plus accessible que l'Iodure. Mais les mesures que nous avons effectuées (v. p.) montrent que la condensation n'est pas très rapide et la saponification de l'éther de Dieckmann prend alors une importance

(1) Van RISSSELBERCHE, *B. Soc. Ch.*, Belgique, 35, p. 310, 1926.

assez grande. On peut donc prévoir que le rendement sera moins bon.

50 gr. d'éther de Dieckmann, 12 gr. de soude et 50 gr. de Bromure de Propyle (un excès de 25 %) ont fourni 32 gr. de dérivé Propylé.

$$d_{17} = 1,0132 \quad \text{R M calculé } 52,46$$

$$n_{17} = 1,4495 \quad \text{R M trouvé } 52,46$$

$$E = 118/9$$

La réaction étant beaucoup moins rapide que pour le dérivé méthylé, on peut, après avoir abandonné la masse sodée et le bromure de propyle à la température ordinaire, la porter à des paliers de température croissante et chauffer à reflux pendant une heure. La réaction n'est pas encore complète et un peu de dérivé sodé de l'éther de Dieckmann précipite dans l'extraction à la soude.

BUTYL ETHER DE DIECKMANN

Par un processus identique. Pour 50 gr. d'éther de Dieckmann, on prendra 60 gr. de bromure de butyle. Par une ébullition, prolongée pendant 2 à 3 heures tout devient homogène.

Après le traitement habituel on obtient : 32 gr.

$$E = 126^{\circ} 7/9 \text{ mm.}$$

$$d_{17} = 0,9983 \quad \text{R M calculé } 57,08$$

$$n_{17} = 1,4480 \quad \text{R M trouvé } 56,86$$

ISOBUTYL ETHER DE DIECKMANN

L'opération est conduite comme pour le dérivé butylé :

$$E = 123/4/8 \text{ à } 9 \text{ mm.}$$

ALLYL ETHER DE DIECKMANN

La condensation du Bromure d'Allyle et de l'éther de Dieckmann sodé est un phénomène très rapide (v. p.) aussi le rendement est-il excellent. On peut donner à sa préparation une forme curieuse :

On dissout 100 gr. d'éther de Dieckmann dans son poids

d'alcool et on ajoute 85 gr. de Bromure d'allyle et un peu de phénolphtaline. On verse alors, par petites portions, une solution aqueuse de soude et en agitant, la phtaléine se colore en rouge et se décolore instantanément jusqu'à ce qu'on ait versé la quantité théorique de soude ! et le liquide s'échauffe. Cette soude en effet donne immédiatement le dérivé sodé de l'éther de Dieckmann qui réagit sur le bromure d'allyle. La soude disparaît donc sous forme de bromure de sodium et la réaction se traduit par un véritable titrage de l'acide bromhydrique mis en liberté dans la condensation, (mais qui ne se libère qu'en présence de soude).

En présence d'un excès de bromure d'allyle, on a une sorte de titrage de la quantité d'éther de Dieckmann.

Après avoir chassé l'alcool en grande partie, précipité par l'eau et extrait à l'éther, on obtient par le traitement habituel :

107 gr. de dérivé allylé $E_d = 129/16$ à 17

$E_s = 119/8$ à 9.

Rendement : 85 %.

Ce corps a déjà été obtenu par la condensation en présence d'éthylate de soude (1).

VITESSE D'OXIMATION DE QUELQUES DERIVES α ALCOYLES DE L'ETHER DE DIECKMANN

par action de l'hydroxylamine sur ces cétones

Une étude a été présentée devant la Faculté des Sciences de Nancy, par M. Anziani (Thèse de Doctorat 27) sur les vitesses d'oximation de quelques cyclohexanones substituées. Il a montré que la cyclohexanone, dont le groupe carbonyle n'est gêné par aucun radical réagit plus rapidement sur l'hydroxylamine que ses homologues α substitués. Quand on introduit un radical en ortho, il y a ralentissement dans la formation de l'oxime et

(1) *Helvética chemica acta*, 1924 (7), p. 446-447.

ce ralentissement s'accroît quand on prend des radicaux de plus en plus « encombrants ». Ces résultats ont été vérifiés dans la série cyclapentanique. (Apchié Th., doct.).

Il nous a paru intéressant de comparer entre eux, à ce point de vue, quelques dérivés α alcoylés de l'éther de Dieckmann. Dans ces cétones, deux fois substituées en α , le radical « carbonate d'éthyle » reste identique, et la deuxième substitution varie. Nous avons mesuré les vitesses d'oximation des méthyl, éthyl, propyl, butyl éther de Dieckmann.

Principe de la méthode. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine est neutre au bleu de bromophénol et l'hydroxylamine libre est alcaline à ce même indicateur. Si donc on met en présence d'une cétone, de l'hydroxylamine libérée de son chlorhydrate, on constate par des titrages successifs que l'hydroxylamine disparaît pour donner l'oxime.

En se servant de cette propriété, on peut suivre la marche de l'oximation des cétones considérées.

Mode opératoire. — Les mesures ont été effectuées en solution — dans l'alcool à 50 %.

10

Pour éviter toute élévation de température susceptible de fausser les résultats, on mélange deux solutions alcooliques A et B à 50 % après les avoir portées un temps convenable à la température désirée.

Solution A	{	25 cm ³ de solution alcoolique.
		2 N
		$\frac{1}{5}$ de la cétone
		25 cm ³ d'eau
		On complète à 50 cm ³ par un peu d'alcool à 50 %.
Solution B	{	10 cm ³ NH ² OH, HCL, $\frac{1}{N}$
		5 cm ³ d'eau
		10 cm ³ NaOH $\frac{1}{N}$
		et 25 cm ³ d'alcool.

Après mélange, on prélève 10 cm³ qu'on titre avec de l'acide
N
sulfurique —.
10

α -METHYLCYCLOPENTANONE α -CARBONATE D'ETHYLE

N — 10			Alcool à 50 %	39°
TEMPS	cc SO ⁴ H ²	N — 10	% oximé	
0 h.	10			
1/2 h.	9,45		5,5	
1 h.	9,1		9	
2 h.	8,5		15	
4 h.	7,5		25	
8 h.	6		40	
24 h.	2,8		72	

α -ETHYLCYCLOPENTANONE α -CARBONATE D'ETHYLE

N — 10			Alcool à 50 %	39°
TEMPS	cc SO ⁴ H ²	N — 10	% oximé	
0 h.	10		0	
1/2 h.	9,5		5	
1 h.	9,2 à 3		7 à 8	
2 h.	8,7 à 8		12 à 13	
4 h.	8		20	
8 h.	6,9		31	
23 h.	4,3		57	

VITESSES D'OXIMATION A 69°

N
—
10

Alcool à 75 %

α -METHYL ETHER DE DIECKMANN

0	9,7	0
1/2	8,3	14,5
1	7,2	26
2	5,5	43
4	3,45	65,5
8	1,5	84,5

Le coefficient de température est faible.

α -ETHYL ETHER DE DIECKMANN

0	9,7	
1/2	8,7	10,5
1	7,8	20
2	6,5	33
4	4,7	51,5
8	2,6	79

α -PROPYL ETHER DE DIECKMANN

0	9,7	0
1/2	8,8	9,2
1	8,1	16,5
2	7,05	27,3
4	5,4	44,3
8	3,4 à 5	64 à 65

α -BUTYL ETHER DE DIECKMANN

0	9,7	0
1/2	8,8	9,2
1	8	17,5
2	6,8	30
4	5	49
8	3,2	67

Conclusions. — On voit qu'on a très peu de différence entre ces quatre dérivés substitués et que ces cétones se classent par ordre de vitesse d'oximation décroissante suivant la liste suivante : méthyle, puis éthyle et très près $\left\{ \begin{array}{l} \text{butyle.} \\ \text{propyle.} \end{array} \right.$

(Le butyle paraît aller un peu plus vite que le propyle, mais la différence est de l'ordre des erreurs d'expérience).

Ceci est conforme à ce que l'on sait sur l'encombrement apporté par ces radicaux. L'éthyle a plus d'effet que le méthyle et la propyle, butyle... ont des effets identiques. Mais ici les différences entre les quatre vitesses sont très faibles et ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la fonction cétone est déjà complètement écrasée par le groupement « carbonate d'éthyle » et devient peu sensible à des changements de radicaux d'encombrement beaucoup plus faible et dont l'effet se superpose seulement.

CHAPITRE III

α ETHYLCYCLOPENTANONE

Nous avons préparé cette cétone à partir de l'éthyl éther de Dieckmann en suivant plusieurs chemins différents.

1) *Décarboxéthylation* en milieu acide chlorhydrique plus ou moins concentré.

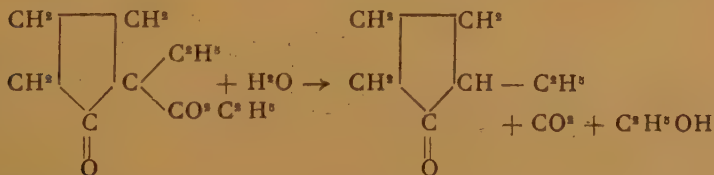
2) *Coupure de cet éther β cétonique substitué :*

- a) *par la soude :* obtention du sel de soude d'un acide adipique α éthylé ;
- b) *par l'éthylate de soude :* obtention de l'ester diéthylique de ce même acide.

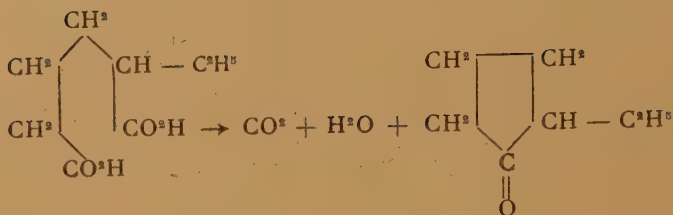
Cette coupure est suivie d'une cyclisation de l'acide obtenu :

- 1) par la méthode à l'anhydrite acétique ;
- 2) par la méthode à la baryte anhydre (1).

Nous allons exposer rapidement ces différents processus après avoir décrit la préparation de l'éthyl éther de Dieckmann :



(1) MATAJU, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Nancy 192.



PREPARATION DE L'ETHYL ETHER DE DIECKMANN

Cet éther substitué se prépare facilement par action du dérivé sodé de l'éther de Dieckmann sur le bromure d'éthyle ou mieux encore sur l'iodure d'éthyle.

Le dérivé sodé peut être obtenu par double décomposition avec l'éthylate de soude suivant le procédé classique, ou avec la soude elle-même suivant la méthode que nous préconisons.

A) Avec l'éthylate de sodium

Mode opératoire. — On pèse exactement 7 grammes de sodium, soit un léger défaut, qu'on dissout dans 150 cm³ d'alcool absolu, on refroidit vers -15° avec un mélange glace-sel et on ajoute alors une solution de 50 gr. d'éther de Dieckmann dans 75 cm³ d'alcool, solution refroidie dans les mêmes conditions. Il se produit une réaction thermique qui porte le mélange vers + 3° à + 4°. On laisse au repos pendant une heure et le dérivé sodé ne tarde généralement pas à précipiter massivement. On verse alors d'un seul coup 50 gr. d'iodure d'éthyle et on abandonne une nuit à la température ordinaire, le dérivé sodé se dissout très lentement, laissant place à un louche d'iodure de sodium. On chasse une grande partie de l'alcool sous pression réduite et on précipite par l'eau. On épuise alors au benzène. La

1

solution benzénique est lavée à la soude — pour enlever un

10

résidu possible d'éther de Dieckmann, puis à l'acide sulfurique

1

— et enfin au carbonate de soude —.

10

On chasse le benzène sous vide et on fractionne. Tout le liquide distille sur un degré et on recueille 43 gr. de produit :

	$E = 114^{\circ}/12-13 \text{ mm.}$	
$n_{17} = 1,4510$	Réfraction moléculaire	} calculée 47,85
$d_{17} = 1,0334$		
		trouvée 47,93

C'est une huile incolore.

B) Méthode à la soude

Nous avons déjà signalé l'intérêt de cette méthode qui permet d'éviter l'alcool absolu et qui écarte le danger de toute coupure catalytique de l'éther cyclique. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'opérer à froid.

Mode opératoire. — 50 gr. d'éther de Dieckmann sont dissous dans son poids d'alcool ; on y ajoute en refroidissant une solution de 13 gr. de soude, quantité théorique, dans 200 gr. d'eau. Un précipité massif se produit aussitôt et on peut ajouter d'un seul coup 50 gr. d'iodure d'éthyle. On abandonne alors à la température du laboratoire, et si on est pressé on peut porter la masse au bain marie à 50° . Il se forme une couche rosée qui se sépare de la phase aqueuse et se dépose au fond. L'iodure de sodium est soluble dans l'eau alcoolique et reste en solution.

Après avoir extrait au benzène, on poursuit l'opération comme précédemment :

Obtenu 43 gr. de produit, soit des rendements identiques.

Avec le bromure d'éthyle qu'on peut employer dans ce cas, les rendements, moins bons, peuvent être portés à 75 % avec un gros excès de bromure d'éthyle.

PASSAGE A L' α ETHYLCYCLOPENTANONE

I. — Décarboxéthylation

A) *En milieu dilué.* — On chauffe à reflux pendant 6 heures, 600 cm³ d'eau, 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré additionné de 140 gr. d'éther cyclique éthylé. On laisse refroidir(ex-

trait à l'éther, lave au carbonate de soude et sèche sur chlorure de calcium. On distille l'éther et on fractionne le résidu. Il passe 32 gr. de produit entre 155 et 156°.

Remarque. — Il reste une queue importante qui se décompose vers 180° à 200° en fournissant également l' α éthylcyclopentanone. C'est vraisemblablement l'acide α éthylcyclopentanone α carbonique, produit de la saponification acide de l'éthyléther de Dieckmann, non encore décarboxylé. On refractionne la cétone qui passe 158-160.

B) *En milieu concentré.* — On chauffe à reflux pendant quatorze heures un mélange d'une partie d'éther cyclique éthylé pour une partie d'une solution chlorhydrique ; cette solution chlorhydrique contient deux volumes de la solution commerciale pour une d'eau. C'est donc encore un acide très concentré.

Par exemple 171 gr. d'éther éthylé sont chauffés à reflux avec 115 cm³ d'HCl concentré et 60 cm³ d'eau. Après un traitement identique au précédent on obtient 86 gr. de cétone.

$E_b = 158 \text{ à } 160^\circ.$

Rendement : 75 %.

Il est à remarquer que l'on n'obtient cette fois-ci aucune queue. Dans ce milieu concentré, la décarboxylation suit de près la saponification.

II. — Obtention de l' α éthylcyclopentanone par cyclisation de l'acide α éthyladipique

Cet acide α éthyladipique peut être obtenu de deux façons :

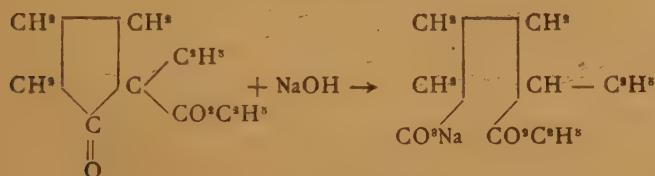
A) *Saponification brutale* à la soude de l'éthyléther de Dieckmann ;

B) *Ouverture* de l'éthyléther de Dieckmann, par l'éthylate de soude en milieu alcoolique, avec production d'un éthyladipate diéthylique, qu'on saponifie ensuite.

A) Saponification de l'éthyléther de Dieckmann

Théoriquement. — On peut imaginer plusieurs processus différents dans l'action de la soude en solution hydroalcoolique sur l'éthyléther de Dieckmann :

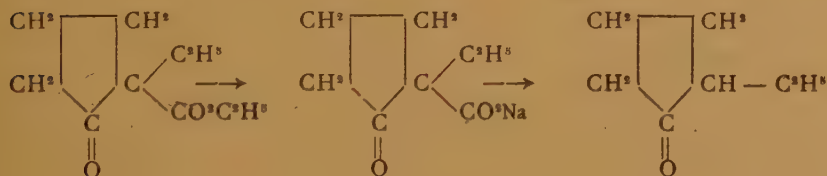
a) On peut avoir action d'une première molécule de soude, ouvrant le cycle en donnant un éthyladipate monoéthylique :



L'action d'une deuxième molécule de soude, conduisant à l'acide éthyladipique ;

b) La saponification peut se porter d'abord sur le groupement « carbonate d'éthyle » puis cet acide cyclopentanone carbonique s'ouvrir pour aboutir au même corps final: l'acide éthyladipique ;

c) Enfin l'acide éthylcyclopentanone carbonique, produit de l'action d'une première molécule peut se « décarboxyler » sous l'action d'une deuxième molécule de soude suivant le schéma suivant :



en donnant l'éthylcyclopentanone.

Ces trois réactions peuvent d'ailleurs se produire simultanément et avec des vitesses variables suivant la concentration de l'alcali et la température.

Pratiquement. — En solution concentrée il ne se forme pas beaucoup de cétone cyclique et très peu en solution diluée. Une simple extraction à éther, dans ce milieu alcalin, permet de la constater ; l'acide éthyladipique reste dans la phase aqueuse sous forme de sel de soude.

PREPARATION DE L'ACIDE α ETHYLADIPIQUE

On ajoute 75 gr. d'éthyléther de Dieckmann à une solution de 40 gr. de soude dans 200 cm³ d'eau. On a deux phases très nettes et la solubilité est si faible que la réaction ne se fait pas du tout. Il suffit de quelques centimètres cubes d'alcool pour assurer une miscibilité partielle. La réaction se déclanche alors avec un fort dégagement thermique et on obtient une phase unique, jaune clair, au bout de quelques minutes. On chauffe à reflux pendant une heure et après refroidissement on extrait à l'éther l'éthylcyclopentanone qui a pu se former. On en obtient une dizaine de grammes. On précipite par un léger excès d'acide sulfurique à 40 %. On décante, extrait au benzène, et on obtient 33 gr. d'acide éthyladipique. On peut le distiller sous vide sans décomposition appréciable si on opère rapidement. $E = 205$ à $210/10$ mm. On le cristallise dans l'eau, où il est notablement soluble ; point de fusion $F = 48 - 50^\circ$. Très soluble dans le benzène et peu dans l'éther de pétrole, on le cristallise dans de la ligroïne aiguisée d'un peu de benzène $F = 51^\circ$ à $51,5$.

Cet acide a déjà été obtenu par Best et Thorpe (1).

Masse moléculaire. — Obtenu par titrage à la soude en présence de phtaléine. Calculé pour deux fonctions acides $M = 175$. Masse moléculaire théorique $M = 174$.

(1) BEST et THORPE Soc. 95, 713.

B) Ouverture de l'éthyléther de Dieckmann

On prépare facilement l'éthyl adipate diéthylique par l'action de l'éthylate de soude sur l'éthyléther de Dieckmann. M. Borrel (2) a montré dans le cas du dérivé méthylé que cette action est presque catalytique et qu'une quantité de sodium bien inférieure à la quantité théorique suffit à provoquer une ouverture complète. Il suffit donc d'opérer dans l'alcool absolu dont le sodium fixe les éléments sur le cycle, en le coupant.

Mode opératoire. — 1 gr. 3 de sodium (seulement) est dissous dans 65 cm³ d'alcool absolu et on ajoute 65 gr. d'éthyléther de Dieckmann. Il se produit une élévation de température et le liquide se colore en jaune. On chauffe à reflux pendant deux heures. On jette dans l'eau et extrait au benzène. Après avoir chassé ce solvant, on fractionne sous vide.

Il passe 70 gr. d'une huile incolore.

E = 140 à 141/15 mm.

Rendement 86 %.

Passage direct de l'éther de Dieckmann à l'éthyladipique diéthylique

La dernière préparation montre combien la présence de l'éthylate de sodium est dangereuse pour les molécules β cétoniques cycliques et dans la préparation des dérivés α substitués de l'éther de Dieckmann (voir chapitre I) on ne peut l'employer en excès même léger pour obtenir le dérivé sodé nécessaire à la condensation.

Cette particularité, néfaste dans certains cas, peut être exploitée ici. Pour obtenir directement l'éthyladipate diéthylique, il suffira dans la préparation de l'éthyléther de Dieckmann (voir plus haut) d'opérer non pas avec un excès de sodium, car on pourrait avoir coupure de l'éther de Dieckmann lui-même, mais avec un défaut très léger d'iodure d'éthyle. La condensation a

(2) Loc. cit.

lieu tout d'abord puis le peu d'éthylate *en équilibre* avec l'éther de Dieckmann sodé en excès coupe lentement la molécule et donne intégralement l'éthyladipate diéthylique.

Exemple d'une expérience. — 120 gr. d'éther de Dieckmann sont dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu et refroidi à -15°. On mélange cette solution à une solution de 17 gr. 2 de sodium dans 400 cm³ d'alcool absolu et également refroidie. On ajoute d'un seul coup 115 gr. d'iodure d'éthyle (au lieu de 120) et on abandonne pendant trois jours. On fait subir au mélange le traitement habituel et on distille 138 gr. d'éthyladipate diéthylique E = 140-141/13 à 14.

Passage à l'acide éthyladipique

Il suffit de saponifier avec un excès de soude. On obtient un acide qu'on peut distiller sous vide et cristalliser F = 51°.

CYCLISATION DE L'ACIDE α ETHYLADIPIQUE

1) *Par la méthode à l'anhydrite acétique.* — Par double décomposition de l'acide α éthyladipique avec l'anhydride acétique, on obtient un anhydride instable qui perd du gaz carbonique en fournissant la cétone cyclique.

On chauffe au bain de paraffine l'acide éthyladipique dissous dans un excès d'anhydride acétique de manière à faire distiller l'acide acétique formé ; Le ballon contenant les produits de la réaction est surmonté d'une petite colonne. L'acide acétique distille goutte à goutte pendant plusieurs heures, puis on distille l'excès d'anhydrite acétique. On fait alors un vide partiel dans l'appareil et en chauffant plus fortement, on produit un dégagement gazeux tandis qu'on distille un liquide. Il reste au fond du ballon un résidu noirâtre. Le liquide qui a passé en fin de distillation, redistillé à la pression ordinaire bout à 158-160°.

C'est l' α éthylcyclopentanone.

2) *Par la méthode à la baryte anhydre.* — M. Mateju (1) a étudié la préparation de la cyclopentanone à partir de l'acide adipique, par la baryte anhydre. Il a montré que cette réaction

est catalytique et qu'il suffit de $\frac{1}{10}$ de molécule pour produire la cyclisation.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :

- 1) Il se forme de l'adipate de baryum ;
- 2) Cet adipate de baryum se décompose en cyclopentanone et carbonate de baryte ;
- 3) Une nouvelle quantité d'acide adipique réagit sur le carbonate de baryte avec dégagement de gaz carbonique et formation d'adipate de baryum.

Théoriquement. — Il suffit d'infiniment peu de baryte pour faire la réaction.

Pratiquement. — Pour avoir une vitesse de réaction acceptable il est nécessaire d'employer une quantité notable de catalyseur.

Nous avons pensé pouvoir extrapoler ces résultats avec succès, au cas de l'acide éthyladipique.

Mode opératoire. — On met dans un rectificateur 30 gr. d'acide éthyladipique et 3 gr. de baryte anhydre. On chauffe au bain métallique. On a d'abord fusion, puis ébullition légèrement mousseuse et on reçoit dans un deuxième rectificateur de l'eau et de l'éthylcyclopentanone impure à une température comprise entre 160 et 180 degrés. L'opération dure une demi-heure à trois quart d'heure. Le distillat brut est neutralisé à la soude pour séparer le peu d'acide entraîné. On extrait à l'éther, sèche la solution éthérée sur chlorure de calcium, distille le solvant et fractionne. Le produit passe à 158-160°.

Rendement 72 %.

Poids obtenu : 14 gr.

(1) MATEJU, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Nancy, 1926.

Il reste au fond du ballon une masse solide constituée par de l'adipate de baryum et un peu d'acide enrobé. Cette présence constitue une perte pour le rendement, mais cette masse est elle-même un excellent catalyseur et en ajoutant de nouvelles charges d'acide éthyladipique on peut porter le rendement à 86 % en cétone pure.

Propriétés de cette α -éthylcyclopentanone

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, fraîche et mentholée, caractéristique.

E = 157° à 158°		
d ₁₇ = 0,9132	Réfraction moléculaire	trouvée 31,11
n ₁₇ = 1,4400		calculée 32,33
Masse moléculaire calculée par oximation M = 110		
Théorie M = 112		

Dérivés solides

SEMICARBAZONE

On dissout dans très peu d'eau 5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et autant d'acétate de soude. On ajoute 5 gr. de cétone et une quantité d'alcool suffisante pour avoir un milieu homogène. On abandonne pendant 24 heures.

On dilue alors avec 3 à 4 fois son volume d'eau. On essore les cristaux formés qu'on cristallise dans l'alcool $F = 178^{\circ}$. Il y a un léger commencement de décomposition à la fusion.

SEMICARBAZIDE

Pour avoir un dérivé solide à point de fusion plus net, nous avons préparé la semi-carbazide.

On hydrogène la semicarbazone en milieu aqueux en présence d'une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique, de manière à préparer le chlorhydrate de la semicarbazide.

Cette hydrogènation sera faite en mettant sur du platine comme catalyseur le mélange suivant : eau 50 cm³, 5 gr. de semicarbazone, 28 gr. d'HCl concentré et 10 cm³ d'alcool.

On fixe 0,650 d'hydrogène (théorie 0,7) après filtration on précipite la semicarbazide en neutralisant en présence de phthaléine par une soude concentrée.

On cristallise plusieurs fois dans l'eau pure.

F = 139°. La fusion est très nette, sans trace de décomposition.

CHAPITRE IV

α ETHYLCYCLOPENTANOLS

L'hydrogénation des cétones cycliques substituées conduit à un ensemble des deux alcools secondaires, le cis et le trans. Les méthodes dont on dispose pour déterminer l'isomérisie cis trans sont peu nombreuses.

Depuis une dizaine d'années, une série d'études a été faite, au Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy, concernant l'application de la théorie de l'empêchement stérique à l'éthérification et à la saponification d'isomères cis et trans dans la série cyclique et son emploi pour déterminer la nature de chacun des stéréo-isomères. On peut citer les travaux de :

MM. Vavon et Couderc sur les menthols (1) ;

Vavon, Herynk et Anziani sur les orthocyclohexylcyclohexanols (2) .;

Vavon et Peignier sur le bornéol et l'isobornéol (3) ;

Vavon et Callier, sur les ortho et para isopropyl cyclohexanols (4) ;

Vavon et Anziani, sur les ortho propylcyclohexanols (5) ;

(1) *C. R.* 170, p. 407 (1924).

(2) *Bull.* 39, p. 1138 (1926).

(3) *Bull.* 39, p. 924 (1926).

(4) *Bull.* 41 p. 357 et 677 (1927).

(5) *Bull.* 41, p. 1638 (1927).

- MM Vavon et Guédo sur les ortho butylcyclohexanols (1) ;
Vavon et Mitchowitch sur les ortho éthylcyclohexanols (2) ;
Vavon et Paliot sur les para pseudo butylcyclohexanols (3).

En série cyclopentanique, les travaux de :

- MM. Vavon et Apchié sur les isopropylcyclopentanol (4) ;
Vavon et Flurer sur les propylcyclopentanol (5).

Nous avons étendu les conclusions de ces auteurs au cas des orthoéthylcyclopentanol.

α ETHYLCYCLOPENTANOL CIS

Nous avons effectué l'hydrogénation de l' α éthylcyclopentanone par le platine en présence d'acide chlorhydrique, ce qui nous a conduits à un mélange d'isomères cis et trans, riche en isomère cis.

Mode opératoire. — On dissout 15 gr. d' α éthylcyclopentanone dans un mélange de 20 gr. d'acide acétique cristallisable et 1 gr. 5 d'acide chlorhydrique pur, concentré.

On agite cette solution dans une essoreuse contenant 2 gr. de platine et reliée à un flacon Deville plein d'hydrogène. On lit alors le volume absorbé en fonction du temps. Le litre se fixe en 30'. Volume théorique 3 l. 2, volume fixé 3 l. 8. Il se forme en effet un peu de carbure dont la formation nécessite deux fois plus d'hydrogène que la formation de l'alcool secondaire.

Au bout de quelques opérations le platine devient plus actif vis-à-vis de la molécule de l'éthylcyclopentanone et on arrive à fixer le litre en 15 minutes.

(1) *Bull.* 47, p. 901 (1930).

(2) *Bull.* 45, p. 961 (1929).

(3) *Bull.* 43, p. 667 (1928).

(4) *Bull.* 45, p. 754 (1929).

(5) *Bull.* 45, p. 754 (1929).

Quand la réaction est terminée, on filtre la solution suivant les procédés habituels et on chasse une grande partie de l'acide acétique sous vide et on neutralise à la soude. On saponifie ensuite l'acétate d' α éthylcyclopentanol dont il s'est formé environ 70 %. On chauffe pour cela à reflux le mélange brût avec un excès de soude alcoolique pendant quelques heures et on extrait l'alcool brut que l'on distille :

E = 163-165. — Poids 9 gr.

Pour purifier cet alcool et enlever l'isomère trans qui le souille, on en fait le phtalate qu'on cristallise soigneusement jusqu'à point de fusion fixe, (voir un peu plus loin) 52 gr. d'alcool brut nous ont donné 80 gr. de phtalate brut et 20 gr. de phtalate pur. La saponification de ces 20 gr. de phtalate nous ont donné 7 gr. d'alcool cis pur soit un rendement de 13 % environ par rapport à l'alcool brut.

Propriétés. — L' α éthylcyclopentanol cis est un liquide incolore, légèrement huileux.

E = 163° ; $d_{19} = 0,9198$; $n_{19} = 1,4556$.

Réfraction moléculaire	{	trouvé = 33,66
		calculé = 33,85.

Analyse.

Poids de substance: 0,0992.

CO² = 0,108; H²O = 0,2669.

Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴
C %: 73,4	73,7
H %: 12,2	12,3

ETHERS

I. — Phtalate acide

Nous l'avons fait par action de l'anhydride phtalique sur le dérivé sodé de l'alcool.

Mode opératoire. — 19 gr. d'alcool brut sont dissous dans l'éther anhydre. On ajoute 6 gr. de sodium en rubans, soit un excès de 50 %. Il se produit un dégagement d'hydrogène et le dérivé sodé se fait lentement. Au bout de 24 heures, on décante le résidu de sodium et on introduit dans la solution éthérée, par petites portions 28 gr. d'anhydride phtalique. La réaction est vive et il faut refroidir pour empêcher l'ébullition de l'éther. On essore l'excès d'anhydride phtalique qui n'a pas réagi, on reprend par l'eau et un petit peu de soude jusqu'à basicité à la phtaléine. On décante l'éther et extrait à l'éther de pétrole, on précipite alors le phtalate par de l'acide sulfurique à 40 % en excès et on l'extrait au chloroforme. Après avoir chassé le chloroforme à la pression ordinaire et sous vide pour enlever les dernières traces, on obtient une huile épaisse qui cristallise difficilement sans germes.

On cristallise de nombreuses fois dans la ligroïne, puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole $F = 92^{\circ}\text{--}93^{\circ}$.

II. — Phényluréthane

On abandonne pendant une journée à la température ordinaire un mélange de 2 gr. d'alcool cis et 2 gr. 2 d'isocyanate de phényle. Ce mélange se prend en masse ; on le fait cristalliser dans de la ligroïne aiguillée d'un peu de benzène et après deux cristallisations on obtient des cristaux blancs incolores fondant sur un demi-degré : $F = 80^{\circ}\text{--}80^{\circ},5$.

α ETHYLCYCLOPENTANOL TRANS

L'hydrogénation de l' α éthylcyclopentanone par le sodium et l'alcool ordinaire, fournit un mélange d' α éthylcyclopentanol riche en isomère trans.

Mode opératoire. — On porte à l'ébullition un mélange de 200 cm³ d'alcool absolu et 25 gr. d' α éthylcyclopentanone et on introduit par petites portions 15 gr. de sodium, soit trois fois au moins la quantité théorique. L'hydrogénation doit être menée rapidement. On laisse refroidir, on reprend par l'eau et on neutralise en présence de phtaléine par de l'acide sulfurique

à 40 %. On essore le sulfate de soude formé et on le lave à l'éther. On extrait également à l'éther l'éthylcyclopentanol formé et on chasse ce solvant. On distille alors 15 gr. d'alcool brut, soit un rendement de 60 %.

Cet alcool, est comme son isomère cis, purifié par l'intermédiaire de son phtalate.

Propriétés. — C'est un liquide incolore légèrement huileux.

$E = 165^\circ$; $d = 0,9149$; $n_D = 1,4529$.

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé} = 33,85 \\ \text{trouvé} = 33,67. \end{array} \right.$

Analyse.

Poids de substance: 0,0903

$CO_2 = 0,2397$; $H_2O = 0,0910$.

Trouvé Calculé pour $C_7H^{14}O$

C %: 72,5 73,7

H %: 11,3 12,3

ETHERS

I. — Phtalate acide

Il a été préparé par action directe de l'anhydride phtalique sur l' α éthylcyclopentanol trans brut à 140° .

Mode opératoire. — 50 gr. d'alcool brut et 92 gr. d'anhydride phtalique sont chauffés à reflux dans 250 cm³ d'oxyde de butyle sec pendant 12 heures. Après refroidissement on reprend par une solution de soude jusqu'à légère basicité à la phtaléine. On décante alors l'oxyde de butyle et on extrait la phase aqueuse à l'éther, puis à l'éther de pétrole. On précipite le phtalate par un excès d'une solution d'acide sulfurique à 40 % et on extrait au chloroforme qui ne dissout que le phtalate acide, l'acide phtalique y étant insoluble. On filtre, chasse le chloroforme sous vide ; Il reste une huile épaisse que l'on fait cristalliser.

Après trois cristallisations dans l'éther de pétrole et deux cristallisations dans un mélange éther--éther de pétrole, on obtient un corps à point de fusion net, invariable : $F = 54^\circ,5$ à 55° .

II. — Phényluréthane

1 gr. d' α éthylcyclopentanol trans et 1 gr. d'isocyanate de phényle sont abandonnés 24 heures à la température ordinaire et le mélange se prend en masse. On fait cristalliser dans la ligroïne et après deux cristallisations on obtient un point de fusion : $F = 73-74^\circ$.

Comparaison des vitesses de saponification des phtalates acides

Nous avons comparé les vitesses de saponification des phtalates d' α éthylcyclopentanols cis et trans à 39° et à 69° , dans

N
l'eau en solution —.
10

Mode opératoire. — On dissout 1/200^e de molécule (1 gr. 31) dans de l'eau contenant 10 cm³ de soude normale, quantité théoriquement nécessaire à la saponification totale de l'éther et on complète avec de l'eau à 50 cm³ de manière à obtenir une

N
solution —. On porte cette solution à la température thermos-
10

tatique choisie et quand l'équilibre de température est établie on note l'heure qu'on prend comme origine des temps et on fait un prélèvement de 5 cc. On y titre la soude libre avec de l'acide

N
sulfurique — en présence de phtaléine. On fait une série de pré-
20

lèvements à des intervalles de temps convenables et on calcule la quantité saponifiée par rapport au premier titrage.

La constante de vitesse de réaction K est calculée en supposant la réaction bimoléculaire, d'après la formule :

$$K = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)}$$

ou t est le temps exprimé en heures, x la quantité d'éther saponifié, a , la concentration initiale en molécules par litre ($a-x$) la quantité d'éther restante.

EN SOLUTION $\frac{N}{10}$ A 39°

I. — PHTALATE CIS

Temps en heures	Acide $\frac{N}{20}$	% saponifié	K
0 h.	10,00	0	
4 h. 1/2	8,6	14	0,36
9 h.	7,50	24,5	0,36
24 h.	5,4	46	0,35
33 h.	4,65	53,5	0,35
48 h.	3,55	64,5	0,37
80 h.	2,3	77	

Moyenne de K = 0,36.

II. — PHTALATE TRANS

Temps en heures	Acide $\frac{N}{20}$	% saponifié	K
0	9,8	0	
1	8,5	13,2	1,56
2	7,55	23	1,52
4	6,1	37,7	1,55
6	5,15	47,5	1,53
8	4,5	54,1	1,50
24	2,3	76,5	1,4

Moyenne de K' = 1,53.

Rapport $\frac{K'}{K} = 4,4$

EN SOLUTION $\frac{N}{10}$ A 69°

I. — PHTALATE CIS

Temps en heures	Acide $\frac{N}{20}$	% saponifié	K
0 h.	9,85	0	
1/2 h.	8,55	13,2	3,10
1 h.	7,5	24	3,18
2 h.	6,15	37,5	3,06
3 h. 1/2	4,85	50,7	3,00
6 h. 1/2	3,5	64,5	2,85
10 h.	2,7	72,5	

$$K = 3$$

II. — PHTALATE TRANS

Temps en heures	Acide $\frac{N}{20}$	% saponifié	K'
0	9,9	0	
5' soit $\frac{1}{12}$	9,3	6	7,8
15' soit $\frac{1}{4}$	8,1	18	8,9
30' soit $\frac{1}{2}$	6,9	30,3	8,8
1	5,2	47	9,1
2,1/4	3,35	66,2	8,8
3,1/2	2,4	75	9

Moyenne de K' = 8,9

Rapport $\frac{K'}{K} =$ environ 3

On voit qu'à ces deux températures, la vitesse de saponification du phtalate trans est très supérieure à celle du phtalate cis.

Le rapport des constantes de vitesse est plus grand à 39° qu'à 69°.

Si on compare ces constantes de vitesse avec celles obtenues par Flurer (1) dans le cas des α propyl cyclopentanol, on constate que la réaction est un peu plus rapide dans le cas des α éthyl que dans le cas des α propyl :

$$K \text{ propyl } \frac{N}{10} \text{ } 39^\circ : \text{cis } 0,29, \text{Trans } 1,25$$

$$K \text{ éthyl } \frac{N}{10} \text{ } 39^\circ : \text{cis } 0,36, \text{Trans } 1,53$$

Tous ces résultats sont conformes à l'empêchement stérique.

VITESSE DE DESHYDRATATION DES

α ETHYLCYCLOPENTANOLS

Dans une étude systématique de la déshydratation des alcools cycliques α substitués, par l'acide sulfurique en solution dans l'oxyde de butyle, MM. Vavon et Barbier (2) ont constaté sur 11 couples d'alcools que l'alcool cis se déshydrate beaucoup plus facilement que le trans.

C'est donc la trans élimination qui est favorisée dans le cas de la déshydratation (comme dans le cas d'arrachement d'halogènes ou d'hydracides aux corps éthyléniques (3)).

Nous avons vérifié ce phénomène dans le cas des α éthylcyclopentanol.

(1) VAVON et FLURER, *Bull.* t. 45, p. 754, 1929.

(2) VAVON et BARBIER, *Bull.*, t. 49, p. 567, 1931.

(3) MICHAEL J. F. *pr. Ch.* 1895, t. 52, p. 307.

G. CHAVANNE et Mlle Vos, *Bull. Soc. Belge*, 1914, t. 28, p. 240.

VAN DER VALLE, *Bull. Soc. ch. Belge*, 1913, t. 27, p. 209.

Mode opératoire. — L'alcool à déshydrater, et le catalyseur : acide sulfurique à 3 % dans l'oxyde de butyle, sont placés dans une série d'ampoules tarées qui permettent de connaître le poids du mélange qu'elles contiennent. On porte ces ampoules à une température donnée et on titre en fonction du temps le carbure éthylénique formé par une solution de brôme dans le chloroforme. L'ampoule est brisée dans 25 cc. de chloroforme sec ; on laisse alors couler la solution de brôme : elle se décolore instantanément. Lorsque la décoloration cesse, on ajoute encore un ou deux cc. de solution et on introduit de l'acide sulfurique 5 N et de l'iodure de potassium en excès. On agite le flacon et

N

titre l'iode libéré par l'hyposulfite — qui sert de base.

20

On connaît ainsi le brôme fixé, ce qui permet de calculer la quantité de carbure éthylénique formé.

α ETHYLCYCLOPENTANOL TRANS

Température 125°

Poids d'alcool	Temps en minutes	Brome fixé	% déshydraté
—	—	—	—
0,1342	30'	1,8	4
0,1640	75	4,35	7,5
0,1480	150	8,7	16,8
0,1252	270	15,4	35,5
0,1112	390	18	46,2

NOTA. — Les ampoules contiennent poids égal d'alcool et de catalyseur.

La déshydratation étant beaucoup plus rapide pour le cis que pour le trans, après un essai à 125° nous avons été amenés à opérer à 100°.

Poids d'alcool	Temps en minutes	Brome fixé	% déshydraté
à 125°			
0,114	30'	17,4	44,5
à 100°			
0,1432	120'	5,4	10,8
0,1435	240	13,4	26,7
0,134	420	19,3	41,1
0,154	600	25,8	47,7

Ces résultats sont donc conformes aux résultats habituels.

En conclusion. — Tout ceci nous amène à vérifier que l'isomère cis est bien l'isomère obtenu par hydrogénation au noir de platine en présence d'acide chlorhydrique et l'isomère trans celui qu'on obtient par l'alcool éthylique et le sodium.

Le choix est conforme à celui qui a été fait pour les séries déjà étudiées, dans lesquelles toutes les réactions étaient concordantes.

Ajoutons que, conformément à la règle de V. AUWERS (1) la densité et l'indice de réfraction sont plus grands et la réfraction moléculaire plus petite pour le dérivé cis que pour le trans.

		Densité	Indice	Réfract. moléc.
Isomère	cis	0,9198	1,4556	33,66
	trans	0,9149	1,4529	33,67

Réfraction moléculaire calculée : 33,85.

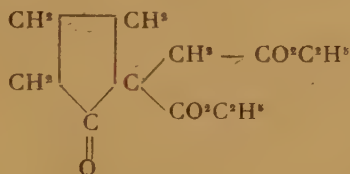
(1) V. AUWERS, *Lieb. Ann.*, 1920, t. 420, p. 92.

CHAPITRE V

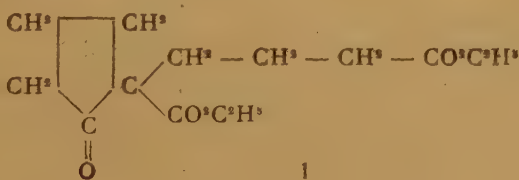
OBTENTION DE L'ACIDE MÉTHYLOIQUE 5 NONANE DIOIQUE

L'éther de Dieckmann, grâce à la mobilité de son hydrogène en α est un agent précieux pour la complication de la molécule de la cyclopentanone. De plus, la coupure en milieu alcalin, des « éthers de Dieckmann substitués » obtenus, fournit des acides adipiques α substitués.

Le radical fixé peut être quelconque et posséder une fonction éther-sel par exemple. C'est ainsi que Kœtz (1) condense sur l'éther de Dieckmann du bromacétate d'éthyle et obtient un corps que nous pouvons appeler, pour la commodité, un α acétate d'éthylcyclopentanone α carbonate d'éthyle. La réaction se fait très facilement en raison de la grande mobilité de l'halogène.



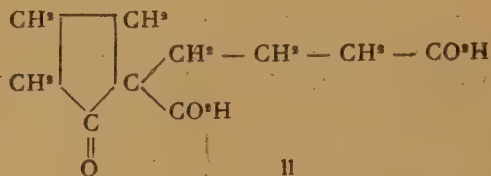
D'une manière analogue mais beaucoup plus péniblement, nous avons condensé sur l'éther de Dieckmann un γ bromobutyrate d'éthyle $\text{BrCH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5$ qui nous a fourni un corps que nous appellerons un γ butanoate d'éthyle cyclopentanone α carbonate d'éthyle.



1

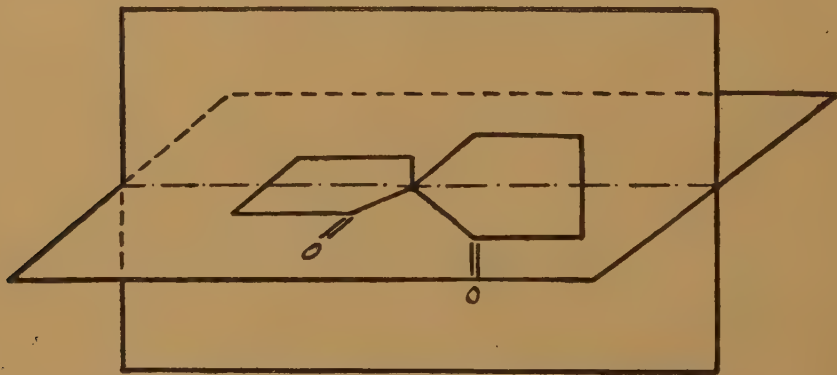
(1) Kœtz LA, 350, 235.

Du point de vue théorique on peut passer de ce diéther-sel au diacide correspondant, puis à la cétone correspondante :



(de même que l'on passe de l'acide adipique à la cyclopentanone).

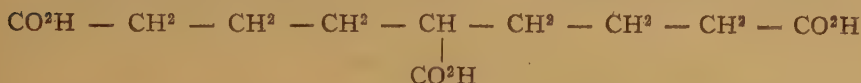
On obtient alors deux cycles pentagonaux, ayant un carbone commun et possédant chacun une fonction cétone : c'est une « spirone » et nous voulions vérifier que ce corps, bien que n'ayant pas de carbone asymétrique possède cependant le pouvoir rotatoire. On peut, en effet en admettant que les deux cycles sont dans deux plans perpendiculaires, définir un corps droit et un corps gauche ce qui, en dernier ressort est la condition nécessaire et suffisante pour qu'un corps ait le pouvoir rotatoire.



Malheureusement, nous n'avons pu obtenir cette spirone, le diacide I, acide β cétonique, étant très instable et préférant perdre CO^2 plutôt que de subir toute autre transformation.

On pourrait peut-être obtenir cette spirone par une hydrogénéation préalable et provisoire de la fonction cétone du diéther-sel II et passage au diacide. Mais nous n'étions pas très

riches en ce diéther-sel et nous avons préféré en faire la coupure à la soude qui nous a donné un triacide curieux en C¹⁰



c'est l'acide méthyloïque 5 nonane dioïque ou heptane 1-4-7 trioïque.

Le bromobutyrate d'éthyle a été obtenu par la suite des réactions suivantes :

Glycérine $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$

Alcool allylique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH}^2$

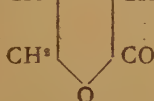
Chlorure d'allyle $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}^2$

Chloro-Bromopropane $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$

Chloropropane nitrile $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CN}$

Acide butyrique γ chloré $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$

Butyro lactone $\text{CH}^2 \quad \text{CH}^2$



Acide butyrique γ bromé $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$

et enfin

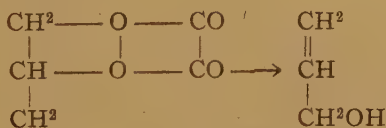
γ Bromobutyrate d'éthyle $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

Passons rapidement en revue ces diverses préparations.

ALCOOL ALLYLIQUE

E = 96°

Nous l'avons préparé à partir de la glycérine suivant la méthode de Tollens (1) par action de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique sur ce triol et décomposition par la chaleur de l'éther dioxalique formé :



(1) TOLLENS, *Ann.* (1870), t. 156, p. 129.

3 K 600 gr. de glycérine et 5 K, 400 d'acide oxalique nous ont donné 690 gr. d'alcool allylique sec, soit un rendement de 30 %.

On distille d'abord le mélange azéotropique : alcool allylique et eau $E = 87^{\circ},5$ que l'on sèche sur carbonate de potasse anhydre. Après ce traitement on peut recueillir un nouveau mélange entre 92 et 97° qui est très suffisamment sec pour permettre la préparation du chlorure d'allyle.

CHLORURE D'ALLYLE

Obtenu par éthérification de l'alcool allylique par le gaz chlorhydrique sec.

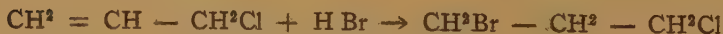
Sans catalyseur la réaction se fait très mal, aussi bien avec un alcool allylique anhydre qu'avec notre alcool légèrement humide. Nous avons utilisé une remarque de Dewael (1) qui signale l'action catalytique du chlorure cuivreux.

A 250 gr. d'alcool allylique, on ajoute 1 gr. 5 de Cu Cl qui entre en solution par agitation. On sature lentement par un courant d' HCl sec en refroidissant le ballon contenant les produits de la réaction. Quand 100 gr. d'acide se sont dissous une séparation en deux couches distinctes commence à se manifester. On fixe en tout 160 gr. (théorie 137 gr.). On décante alors la couche supérieure, de beaucoup la plus importante, et on lave à l'eau. On sèche sur Ca Cl^2 et distille : $E = 45^{\circ}$ à 46° .

Rendement 90 %.

Dewael indique la nécessité de faire barbotter le gaz chlorhydrique en plusieurs fois avec des intervalles de repos ; mais en faisant passer un courant suffisamment lent, nous avons constaté que la vitesse de réaction est aussi rapide que la dissolution et on n'atteint alors la saturation qu'en fin de réaction.

CHLOROBROMOPROPANE 1-3



L'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure d'allyle fournit ainsi que l'a montré Reboul (2) un mélange de chloro-

(1) DEWAEI, *Bull. Soc. Belg.*, 39, 1930, p. 40.

(2) REBOUL *Ach.* (5), 4, 487.

bromopropane 1-2 et 1-3 riche en isomère 1-3. Ces deux isomères se séparent d'ailleurs par simple distillation. Bruylants (1) à la suite de nombreux essais a été conduit à préparer le chloro bromopropane 1-3 par action, sur le chlorure d'allyle, du gaz bromhydrique, en utilisant l'action catalytique direct des rayons solaires, la température optima de la réaction est de 22° . Cette réaction est *très pénible* et après expositions successives du flacon contenant le chlorure d'allyle, au soleil et saturations intermédiaires par le gaz bromhydrique, il arrive à obtenir des rendements de 43 % dans un cas optimum. Il isole du chlorure initial inaltéré, et du chlorobromure de propylène.

Nous avons obtenu, par hasard, semble-t-il, un rendement de 90 % en corps pur. La réaction se fait *facilement*.

250 gr. de chlorure d'allyle ont fixé très rapidement et d'un seul coup 255 gr. d'HBr. (théorie 266). Bien que le flacon ait été refroidi dans la glace, le liquide est cependant porté à $+ 15$ ou $+ 20^{\circ}$. On sèche directement sur de l'anhydride phosphorique et après distillation de quelques têtes insignifiantes, on obtient, du premier jet 462 gr. de produit pur $E = 140-141^{\circ}$.

Rendement 90 %.

Il paraît difficile de dépasser ces rendements, en raison de l'entraînement inévitable d'un peu de chlorure d'allyle.

Nous n'avons pu expliquer d'une manière précise, un pareil rendement. L'étude de cette réaction ne relevant pas de notre travail nous n'avons effectué que quelques essais qui nous ont donné les résultats suivants :

1) La pureté très grande du chlorure d'allyle initial semble nécessaire ;

2) Ce chlorure ne doit pas être fraîchement distillé, semble-t-il, ou bien on doit le laisser « vieillir » à la lumière diffuse extrêmement longtemps, ou très longtemps aux rayons solaires directs. La nature du verre du flacon contenant le chlorure d'al-

(1) BRUYLANTS R., 28, 244.

lyle a sans doute une influence sur ce « vieillissement » en raison de sa perméabilité variable aux rayons catalytiques..

CHLOROPROPANE NITRILE 1-3

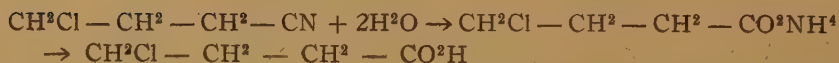


Nous avons appliqué la méthode de Gabriel (1). À une solution chaude de 80 gr. de cyanure de potassium dans 125 cm³ d'eau on ajoute 500 cc. d'alcool ordinaire chaud. On a alors une solution légèrement laiteuse ; On ajoute de nouveau 200 gr. de chlorobromopropane 1-3 et on chauffe au B. M. à reflux pendant 1 h. 1/2. On distille alors l'alcool, on précipite par l'eau et on décante l'huile surnageante. On la sèche sur chlorure de calcium et on distille tout ce qui passe au bain-marie sous vide. On fractionne ensuite à la pression ordinaire.

Obtenus 66 gr. de chlorobromopropane nitrile E = 194 à 196° à côté d'une queue (12 gr.) constituée par le dinitrile.

Rendement : 50 %.

ACIDE γ CHLOROBUTYRIQUE



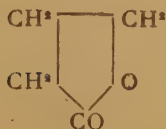
On l'obtient par hydrolyse du nitrile précédent en milieu fortement chlorhydrique (2).

On dissout 112 gr. de nitrile chloré dans 250 gr. d'HCl concentré commercial. Il se produit un dégagement de chaleur qui accompagne la dissolution. On chauffe au B. M. pendant 2 heures et un abondant précipité de chlorhydrate d'ammoniaque ne tarde pas à se former. On essore, lave sur essoreuse avec de l'éther et extrait l'acide avec ce même éther. En chassant le solvant on obtient 115 gr. d'acide chlorobutyrique qui cristallise dans la glace (F = 10°).

(1) GABRIEL B. 23, 1771 (1890).

(2) HENRY, Cr. 1885, p. 1159.

BUTYROLACTONE



Le passage de l'acide γ chlorobutyrique à cette lactone butyrique est extrêmement simple. Il suffit de le distiller à la pression ordinaire. La réaction est d'une grande netteté et il se dégage des torrents d'HCl. On redistille par précaution pour achever la décomposition. Les rendements sont excellents :

$$E = 195 - 197^{\circ}$$

ACIDE γ BROMOBUTYRIQUE

La lactone butyrique s'ouvre sous l'influence des hydracides pour donner les acides butyriques correspondants, halogénés en γ .

La lactone est dissoute dans son volume d'eau et on fait passer un courant d'acide bromhydrique jusqu'à saturation. On porte ensuite au B. M. pendant un quart d'heure et on abandonne le produit à la température ordinaire. Au bout de quelques heures la masse se solidifie et en essore de beaux cristaux blancs d'acide γ bromobutyrique.

$$F : 33^{\circ}$$

γ BROMOBUTYRATE D'ETHYLE

On éthérifie simplement l'acide précédent par l'alcool éthylique en excès en présence de 5 % d'acide sulfurique. On chauffe à 70° pendant quelques heures, précipite par l'eau, extrait à l'éther et lave la solution éthérée, à la soude en présence de phthaléine. On relave avec un peu d'eau, décante, sèche sur chlorure de calcium et distille.

$$E = 197^{\circ}$$

CONDENSATION DE CE BROMOBUTYRATE D'ETHYLE
AVEC L'ETHER DE DIECKMANN

Nous avons indiqué, au début de ce travail, une méthode pour obtenir des dérivés substitués en α de l'éther de Dieckmann par l'emploi de la soude aqueuse. Ce procédé est inapplicable ici en raison de la fonction éther-sel, fragile du bromobutyrate d'éthyle. L'hydrolyse en solution hydroalcoolique de l'éther de Dieckmann fournit, comme nous l'avons signalé (chapitre I) un peu de soude libre qui saponifierait rapidement la fonction éther-sel.

Nous avons donc employé l'éthylate de soude, et l'alcool absolu comme solvant ; pour parer au danger de coupure, on emploiera une quantité limitée de cet éthylate.

On dissout 5 gr. 5 de sodium dans 100 gr. d'alcool absolu. On y jette à froid 38 gr. d'éther de Dieckmann en solution dans son poids d'alcool. Le dérivé sodé ne précipite pas et reste en sursaturation. On ajoute alors 47 gr. de γ bromobutyrate d'éthyle et on abandonne une heure à la température ordinaire. La solution reste homogène et limpide. On porte alors à 70° et au bout de quelques temps un fin précipité de bromure de sodium commence à se déposer. Après 12 heures à cette température, on chauffe à reflux pendant une heure pour terminer la réaction. On chasse alors l'alcool, précipite par l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée successivement à la soude

1	1	1
—, à l'acide sulfurique —	et au carbonate de soude —.	On sè-
10	10	10

che sur chlorure de calcium et on distille à la colonne sous vide. Après éliminations de têtes qui passent sans palier de 80 ° à 175, on recueille la portion 180°-190°. Cette portion après deux tours de colonne fournit une huile incolore, légèrement visqueuse.

E = 190 — 193/12 mm.

Poids: 25 gr.

C'est de l' α butanoate d'éthyle cyclopentanone α carbonate d'éthyle impur, ainsi que le montre l'analyse :

$$d_{15} = 1,085$$

$$n_{15} = 1,4600.$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvé } 68,15 \\ \text{calculé } 67,97 \end{array} \right.$$

Analyse:

Poids de substance 0 gr. 18.

$$\text{CO}_2 = 0,3992$$

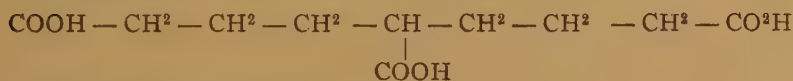
$$\text{H}_2\text{O} = 0,1247$$

Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14} \text{O}^{22} \text{O}^5$
C % 60,5	62,2
H % 7,7	8,1

COUPURE A LA SOUDE DU CYCLE

ET SAPONIFICATIONS DES FONCTIONS ETHERS SELS

L'action de la soude en excès fournit un triacide :



l'acide méthylolique 5 nonane dioïque.

Mode opératoire. — 10 gr. d'éther-sel sont ajoutés à une solution de 10 gr. de soude dans 50 cm³ d'eau, on ajoute 30 cm³ d'alcool pour avoir une miscibilité suffisante et on chauffe au bain-marie pendant une heure, on chasse l'alcool et on extrait à l'éther en milieu alcalin. On précipite ensuite par 70 gr. d'acide sulfurique à 40 % et on extrait cinq fois à l'éther ; on chasse ce solvant et on fait cristalliser.

Ces extractions successives à l'éther sont nécessaires car le triacide est aussi soluble dans l'eau que dans l'éther.

Après purification du produit par cristallisation dans le toluène aiguisé d'acide acétique, et dans l'eau on obtient un corps qui fond bien : F = 120°.

Masse moléculaire. — On pèse exactement 0 gr. 117 qu'on titre à la phtaléine par une soude normale. On verse 15 cm, 3 :

$$M \text{ calculée pour trois fonctions acides } M = \frac{30.000 \times 0,117}{15,3} = 229$$

$$\text{Masse moléculaire théorique pour } C^{10}H^{16}O^6 \quad M = 232$$

Analyse :

Poids de substance 0,1041

$$CO^2 = 0,1935$$

$$H^2O = 0,0606$$

Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^6$
—	—
C % 50,7	51,7
H % 6,5	6,9

CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Nous avons donné une méthode générale de préparation des α alcoylséthers de Dieckmann et partant, des cyclopentanones et des acides adipiques α substitués.

2) Nous présentons un classement de dérivés halogénés de séries diverses en nous basant sur leurs réactivités variables sur le dérivé sodé de l'éther de Dieckmann.

3) Nous préparons l' α éthylcyclopentanone et ses dérivés solides caractéristiques.

4) Nous préparons également les coupes des alcools α éthylcyclopentanol et nous établissons leur constitution.

5) Nous condensons sur l'éther de Dieckmann sodé un α bromobutyrate d'éthyle ce qui nous permet d'obtenir un acide : l'acide 1-4-7 nonane trioïque.

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté:

Les essences de cracking.

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 4 octobre 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 7 octobre 1933.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	9

CHAPITRE PREMIER

OBTENTION DES DÉRIVÉS α SUBSTITUÉS DE LA CYCLOPENTANONE.....	11
Dérivé sodé de l'éther de Dieckmann.....	13
Mesures de solubilité	15
Vitesse de réaction sur les halogénures d'alcoyles.....	16
Principe de la méthode; les réserves à faire.....	18
Autosaponification de l'éther de Dieckmann.....	24
Mesures proprement dites	25
Conclusions	33

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS α SUBSTITUÉS PRIMAIRES DE L'ETHER DE DIECKMANN	37
Acide adipique	37
Adipate diéthylique	39
Ether de Dieckmann	39
Son titrage cétonique	41
Méthyl éther de Dieckmann.....	42
Propyl éther de Dieckmann	42
Butyl éther de Dieckmann	43
Isobutyl éther de Dieckmann	43
Allyl éther de Dieckmann	43
Vitesse d'oximation	44

CHAPITRE III

α ETHYLCYCLOPENTANONE	49
Ethyl éther de Dieckmann :.....	50
par l'éthylate	50
par la soude	51

	PAGES
Décarboxéthylation	51
Acide éthyladipique	53
L'éthylcyclopentanone	58
Semicarbazone	58
Semicarbazide	58

CHAPITRE IV

α ETHYLCYCLOPENTANOLS	61
α Ethylcyclopentanol cis	62
Phtalate acide	63
Phényluréthane	64
α Ethylcyclopentanol trans	64
Phtalate acide	65
Phényluréthane	66
Saponification des phtalates	66
Déshydratation des α éthylcyclopentanolis	69

CHAPITRE V

OBTENTION DE L'ACIDE MÉTHYLOÏQUE 5 NONANE DIOÏQUE	73
Alcool allylique	75
Chlorure d'allyle	76
Chlorobromopropane 1-3	76
Acide γ chlorobutyrique	78
Butyrolactone	79
Acide γ bromobutyrique	79
γ Bromobutyrate d'éthyle	79
Condensation avec l'éther de Dieckmann	80
Acide méthylloïque 5 nonane trioïque	81
CONCLUSIONS	83

